

Synthese und Charakterisierung von komplexen Boriden und schichtförmig aufgebauten Boridcarbiden

**Synthesis and characterization of complex borides and
layered boride carbides**



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von M.Sc. Andreas Reitz

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrike Kramm

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung:

05. Juli 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

06. September 2019

Reitz, Andreas: Synthese und Charakterisierung von komplexen Boriden und
schichtförmig aufgebauten Boridcarbiden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf Tuprints: 2019

urn:nbn:de:tuda-tuprints-90763

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Familie



Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis Juli 2019 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Diese Arbeit wurde finanziell von der DFG im Rahmen der Exzellenz Initiative, Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt (GSC 1070) unterstützt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder wurden auf Fachtagungen vorgestellt:

Publikationen

Y. Liang, Y. Zhang, H. Jiang, L. Wu, W. Zhang, K. Heckenberger, K. Hofmann, A. Reitz, F. C. Stober, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2019**, 31, 1075.

C. Stabler, A. Reitz, P. Stein, B. Albert, R. Riedel, E. Ionescu, *Materials* **2018**, 11(2), 279.

M. Gürsoy, S. Hempel, A. Reitz, K. Hofmann, B. Albert, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **2014**, 640, 2714-2716.

Konferenzbeiträge

A. Reitz, K. Hofmann, B. Albert, *Thermoelectric Properties of Sodium Borides and Calcium Carbaboride*, System-oriented approach to thermoelectrics, Materials – Interfaces – Devices, 8. – 11. April **2018**, Physikzentrum Bad Honnef, Deutschland.

A. Reitz, K. Hofmann, M. Lepple, B. Albert, *Syntheses, thermal stabilities, spark plasma sintering, and selected thermoelectric properties of known and new sodium borides*; 19. International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 03. – 08. September **2017**, Freiburg.

A. Reitz, K. Hofmann, B. Albert, *Versatile borides and boride carbides*, Winter School Frontiers in Materials Science, 05. – 09. Dezember **2016**, JNCASR, Bangalore, Indien.

A. Reitz, B. Albert, *Metal boride carbides for energy-relevant applications*, CaB_2C_2 , International Symposium of Solid State Chemistry, 01. – 03. Dezember **2016** JNCASR, Bangalore, Indien.

A. Reitz, M. Gürsoy, B. Albert, *Semi-conducting borides for energy-relevant applications*, 25. Diskusssionstagung Anorganisch-Technische Chemie, 25. – 26. Februar **2016**, Dechema, Frankfurt, Deutschland.

Danksagung

Ich danke Frau Prof. Barbara Albert für die Möglichkeit der Verwirklichung der vorliegenden Dissertation sowie ihrer allzeit kompetenten und freundlichen Unterstützung.

Außerdem bedanke ich mich bei der Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt, die ein Großteil meines Promotionsvorhabens finanziert hat.

Einen besonderen Dank gebührt Frau Dr. Kathrin Hofmann, die mir fachlich stets mit Rat und Tat zur Seite stand und mir meistens helfen konnte, wenn ich nicht mehr weiter wusste.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Lambert Alff und insbesondere bei Dr. Jasnamol Pezhumkattil Palakkal für die magnetischen Messungen im SQUID und die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Danke an Timo Schäfer, Carina Büchner, Kilian Heckenberger, Miriam Geißler, Jan-Lukas Schäfer und Miriam Seebach für ihre Einsatzbereitschaft, Selbstständigkeit und Produktivität während ihrer Forschung.

Ich möchte mich bei der kompletten Arbeitsgruppe Albert/Birkel, insbesondere allen Teilnehmern des „Partybüros“ für die vielen netten Unterhaltungen und Aktivitäten sowohl innerhalb als auch außerhalb des Laboralltags bedanken.

Schließlich möchte ich mich für die Unterstützung von meiner Familie und von meinen Freunden bedanken, die einen maßgeblichen Anteil an der erfolgreichen Anfertigung dieser Arbeit besitzen. Vor allem bei Christin, danke für alles und dass du mir auch in den schwierigsten Zeiten den Rücken freigehalten hast.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Allgemeiner Teil	6
2.1	Präparative Methoden	6
2.1.1	Allgemeines.....	6
2.1.2	Hochfrequenz-Induktion.....	6
2.1.3	Elektrischer Lichtbogen	8
2.1.4	Feldaktivierte Sintertechnik.....	10
2.2	Charakterisierungsmethoden	13
2.2.1	Röntgenbeugung	13
2.2.1.1	Allgemeines.....	13
2.2.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	14
2.2.1.3	Rietveld-Verfeinerung	16
2.2.1.4	Le Bail-Verfeinerung	17
2.2.2	Abbildende Verfahren.....	18
2.2.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	18
2.2.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	19
2.2.3	Thermische Analyse.....	19
2.2.3.1	Simultane thermische Analyse	19
2.2.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	20
2.2.4	Bestimmung der Dichte	22
2.2.5	Bestimmung der thermoelektrischen Güte	23
2.2.5.1	Allgemeines.....	23
2.2.5.2	Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten.....	25
2.2.5.3	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	26
2.2.5.4	Messung der Wärmediffusivität	27
2.2.6	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit	29
3	Spezieller Teil.....	31
3.1	Stand der Literatur	31
3.2	Calciumboridcarbide der Zusammensetzung CaB_2C_y	35
3.2.1	Stand der Literatur	35
3.2.2	Hochtemperatur-Synthese der Calciumboridcarbide	38
3.2.3	CaB_2C_2	40

3.2.3.1	Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von CaB_2C_2	40
3.2.3.2	Verdichtung von CaB_2C_2	43
3.2.3.3	Thermoelektrische Charakterisierung	46
3.2.3.4	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	52
3.2.4	CaB_2C_4	56
3.2.4.1	Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von CaB_2C_4	56
3.2.4.2	Verdichtung	60
3.2.4.3	Thermoelektrische Charakterisierung	62
3.2.5	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$	67
3.2.5.1	Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$	67
3.2.5.2	Verdichtung	72
3.2.5.3	Thermoelektrische Charakterisierung	74
3.2.6	Schlussfolgerungen.....	79
3.3	Magnesiumboridcarbide.....	81
3.3.1	Stand der Literatur	81
3.3.2	Synthese der Magnesiumboridcarbide	82
3.3.2.1	Allgemeines.....	82
3.3.2.2	Optimierung der Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung	83
3.3.2.3	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung von MgB_2C_2	92
3.3.2.4	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$	94
3.3.3	Verdichtung der Magnesiumboridcarbide	102
3.3.4	Thermoelektrische Charakterisierung der Magnesiumboridcarbide	108
3.3.5	Magnetische Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$	113
3.3.6	Schlussfolgerungen.....	114
3.4	Scandiumboridcarbide	115
3.4.1	Stand der Literatur	115
3.4.2	Hochtemperatur-Synthese von Scandiumboridcarbiden.....	119
3.4.3	Sc_2BC_2	122
3.4.3.1	Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von Sc_2BC_2	122
3.4.3.2	Verdichtung von Sc_2BC_2	125
3.4.3.3	Thermoelektrische Charakterisierung von Sc_2BC_2	127
3.4.3.4	Magnetische Eigenschaften von Sc_2BC_2	131
3.4.4	ScB_2C_2	133
3.4.4.1	Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_2C_2	133
3.4.4.2	Verdichtung von ScB_2C_2	137

3.4.4.3	Thermoelektrische Charakterisierung von ScB_2C_2	138
3.4.4.4	Magnetische Eigenschaften von ScB_2C_2	142
3.4.5	Schlussfolgerungen.....	144
3.5	Scandiumboride	144
3.5.1	Stand der Literatur	144
3.5.2	$\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$	152
3.5.2.1	Hochtemperatur-Synthese von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$	152
3.5.2.2	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung	153
3.5.2.3	Verdichtung	158
3.5.2.4	Thermoelektrische Charakterisierung	160
3.5.2.5	Magnetische Eigenschaften	167
3.5.2.6	Schlussfolgerungen	169
3.5.3	Scandiumdodecaborid ScB_{12}	170
3.5.3.1	Hochtemperatur-Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{12}	170
3.5.3.2	Verdichtung von ScB_{12}	174
3.5.3.3	Thermoelektrische Charakterisierung von ScB_{12}	176
3.5.3.4	Schlussfolgerungen	179
3.5.4	Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor.....	180
3.5.4.1	Hochtemperatur-Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{28}	180
3.5.4.2	Verdichtung und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{28}	181
3.5.4.3	Thermoelektrische Charakterisierung von ScB_{28}	183
3.5.4.4	Schlussfolgerungen	187
3.6	Natriumboride.....	188
3.6.1	Stand der Literatur	188
3.6.2	Synthese und Verdichtung der Natriumboride	190
3.6.3	Kristallstrukturbestimmung von NaB_{28}	194
3.6.4	Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung von Na_3B_{20}	201
3.6.5	Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung von Na_2B_{29}	203
3.6.6	Thermische Stabilität der Natriumboride	205
3.6.7	Thermoelektrische Charakterisierung der Na-B-Presslinge	207
3.6.8	Schlussfolgerungen.....	211
4	Zusammenfassung	212
5	Literaturverzeichnis.....	215

1 Einleitung

In der heutigen Zeit sind Themen wie Energiewende, nachhaltige Energienutzung und Klimaschutz in aller Munde, sei es in der Politik, der Industrie oder den Medien. Auch zukünftig werden diese Thematiken nicht zuletzt aufgrund von ansteigender Rohstoffknappheit, wachsender Weltbevölkerung und zunehmender Erderwärmung weltweit wichtig bleiben. Die Stromerzeugung spielt hierbei die bedeutendste Rolle. Daher liegen die zentralen Ziele der Forschung in der Optimierung aktueller Techniken sowie in der Entwicklung neuer Verfahren. Aufgrund des Atomausstiegs und der politischen Richtlinien in Bezug auf CO₂-Emissionen liegt das Hauptaugenmerk auf nachhaltigen sowie erneuerbaren Energieträgern, wie Biomasse, Windkraft oder Solarenergie.^[1-3]

Die Thermoelektrik kann ebenfalls in diese Rubrik eingeordnet werden. Thermoelektrisch aktive Materialien können Wärme direkt in elektrische Energie umwandeln. Dies geschieht mithilfe thermoelektrischer Generatoren, deren Effizienz neben den Materialeigenschaften außerdem vom verwendeten Temperaturbereich bzw. herrschendem Temperaturgradienten abhängt.^[4] Solche Generatoren bieten Vorteile wie ein modularer Aufbau, keine beweglichen Teile und annähernde Geräuschlosigkeit, wodurch sie in vielen verschiedenen Bereichen angewendet werden können.^[5-6] Grundsätzlich kann zwischen drei Anwendungsgebieten unterschieden werden. Zum einen die Nutzung von kleinsten Temperaturgradienten für den Bereich der Sensortechnik^[7], zum anderen die Nutzung von Abwärme unterschiedlichster Temperaturen wie zum Beispiel in Verbrennungsmotoren in Automobilen (200 – 400 °C) oder in industriellen Prozessen (bis zu 800 °C)^[8]. Als dritter Punkt können autonome Generatoren aufgeführt werden. Hierzu können die in der Raumfahrt etablierten, atomangetriebenen Generatoren^[9-10] sowie solarbetriebene thermoelektrische Generatoren (STEG)^[11-12] gezählt werden. Letztere werden mithilfe von Sonnenkollektoren betrieben und zeigen großes Potential als erneuerbare und nachhaltige Energiequelle.^[6,13] Seit ca. zehn Jahren wird daher auf diesem Gebiet ein hoher Forschungsaufwand betrieben. Hierzu zählen theoretische Arbeiten zur Abschätzung der Effizienz in Abhängigkeit von der Temperatur, des Designs und der Kopplung mit anderen Verfahren wie Photovoltaik, sogenannte HSTEGs (*Hybride Solar Thermoelectric Generator*).^[14-15] Zudem gibt es bereits diverse Prototypen und experimentelle Arbeiten zu den STEGs.^[13,16-21] Generatoren, die mit aktuell kommerziell erhältlichen Materialien ($ZT = 1$) ausgerüstet sind, wären bei Hochtemperaturanwendungen (= 1000 °C), die über konzentrierte Sonnenkollektoren ermöglicht werden, in der Lage, eine Effizienz von ca. 16 % zu erreichen. Sie sind somit konkurrenzfähig zu Solarkraftwerken.^[14] Durch

Verbesserung der thermoelektrischen Güte ($ZT = 2$) und Erhöhung der Temperatur auf 1500 °C könnten sogar Effizienzen von bis zu 30 % erreicht werden. Aktuell wird die mögliche Prozesstemperatur aus Mangel an thermoelektrisch aktiven und vor allem thermisch stabilen Materialien limitiert.

Im Vergleich zu klassischen Wärme-Kraft-Maschinen ist der Wirkungsgrad thermoelektrischer Generatoren weitaus geringer, weshalb die Thermoelektrik diese konventionellen Verfahren niemals verdrängen wird.^[22-23] Allerdings gibt es großes Potential in der Anwendung zur Nutzung von Abwärme aus konventionellen Verfahren, um deren Effizienz weiter zu steigern. Das aktuelle Problem des Einsatzes von thermoelektrischen Generatoren ist die Rentabilität, da die Effizienz der Generatoren noch zu gering ist und die aktuell eingesetzten Materialien oftmals toxische Eigenschaften aufweisen oder zu teuer sind. Daher bieten sowohl die Materialeigenschaften als auch der Generatöraufbau ideale Ansatzpunkte für die Forschung und Entwicklung.^[24]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Verbindungen zweier Materialklassen thermoelektrisch charakterisiert. Bei den zwei Materialklassen handelt es sich zum einen um mitunter komplexe Metall-Boride variabler Zusammensetzung. Diese Klasse kann im Speziellen in Natrium- und Scandium-Boride unterteilt werden, wobei bei letzteren Dotierungen mit Wolfram durchgeführt wurden. Die andere Materialklasse stellen schichtförmig aufgebaute Metall-Boridcarbide der Zusammensetzung $M_xB_yC_z$ ($M = \text{Ca, Mg, Sc}$) dar.

Generell weisen beide Verbindungsklassen hohe Hitzebeständigkeit, hohe mechanische sowie chemische Stabilität und oftmals halbleitende Eigenschaften auf.^[25] Dies sind ideale Voraussetzungen für Hochtemperaturanwendungen wie zum Beispiel solare thermoelektrische Generatoren.

Grundsätzlich wurden ausgewählte Verbindungen beider Materialklassen mittels Hochtemperatursynthesen phasenrein hergestellt. Anschließend wurden die erhaltenen polykristallinen Pulver mit dem Verfahren der feldaktivierten Sintertechnik zu kompakten Presslingen verdichtet. An den kompaktierten Proben wurden die physikalischen Eigenschaften zur Bestimmung der thermoelektrischen Güte bis 1000 °C gemessen. Nach allen dieser Schritte wurden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie darauf überprüft, ob sie durch die jeweiligen Prozessbedingungen unverändert waren.

Zusätzlich zur thermoelektrischen Güte wurden Methoden wie thermische Analyse, Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie oder energiedispersive Röntgenspektroskopie angewandt und von ausgewählten Proben die magnetischen Eigenschaften in Bezug auf potentielle Supraleitfähigkeit untersucht.

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Allgemeines

Die Umsetzung von elementarem Bor zu Metallboriden bzw. -boridcarbiden birgt einige experimentelle Herausforderungen. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Bor ($> 2000\text{ °C}$) werden zur direkten Festkörpersynthese sehr hohe Temperaturen benötigt, da erst nahe dem Schmelzpunkt signifikante Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden können. Die hohen Temperaturen können mittels elektrischer Lichtbögen, Hochfrequenz-Induktion, Widerstandsöfen oder feldaktivierter Sintertechnik erzeugt werden. Die Wahl der Methode beruht unter anderem auf den physikalischen Eigenschaften (z.B. Schmelzpunkt, Siedepunkt) der eingesetzten elementaren Metalle. In dieser Arbeit wurden Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet, die einen verhältnismäßig geringen Siedepunkt unter 1000 °C aufweisen. Dies erforderte die Verwendung von geschlossenen Reaktionsgefäßen, einhergehend mit der Herausforderung der geeigneten Wahl des Tiegelmaterials. Elementares Bor ist bei Raumtemperatur luft- und feuchtigkeitsstabil, weshalb es ohne Probleme an Luft gelagert werden kann. Zur Synthese von möglichst reinen Produkten war es notwendig, Bor im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C auszuheizen und unter trockenem Argon zu lagern. Letzteres trifft ebenfalls auf die eingesetzten elementaren Metalle zu. Alle Synthesen sowie deren Vorbereitungen wurden demnach unter Schutzgas (Argon) im Handschuhkasten oder an der Schutzgasanlage durchgeführt. Aufgrund der Empfindlichkeit einiger Produkte gegen Luft und Feuchtigkeit wurden ebenfalls deren Nachbereitung und Lagerung unter Argon ausgeführt. Die hohe Mohshärte von Bor und Boriden stellt ein Problem in der mechanischen Verarbeitung sowohl der Edukte als auch Produkte dar. Vor allem die mechanische Zerkleinerung mithilfe der Kugelmühle oder einer Reibschale mit Pistill wird erschwert, da es zu Abrieb bei diesen Prozessen kommen kann. Bei Festkörperreaktionen ist die möglichst ideale Durchmischung der Edukte notwendig, um reine Produkte und keine Phasengemische zu erhalten. Deshalb ist eine Zerkleinerung von grobem Bor und anschließendem Mischen mit Metallpulvern zwingend erforderlich. Die hier verwendeten Werkzeuge wiesen ausschließlich Wolframcarbid-Oberflächen auf.

2.1.2 Hochfrequenz-Induktion

Die Methode der induktiven Erwärmung wurde verwendet, um elektrisch leitende Materialien, in diesem Fall Graphit oder Tantal, direkt zu erwärmen. Sie beruht auf der Induktion eines

magnetischen Wechselfeldes in einem elektrisch leitenden Material mithilfe eines hochfrequenten Wechselstroms in einer wassergekühlten Induktionsspule. Laut dem Faraday'schen Induktionsgesetz entstehen hierbei Wirbelströme um den Probenkörper, welche diesen nach dem Joule'schen Gesetz erwärmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Hochfrequenz-Induktionsöfen verwendet, deren Aufbau identisch und in Abbildung 1 schematisch gezeigt ist. Beide Öfen sind mit Hochfrequenz-Generatoren (Typ *Trumpf TruHeat HF 5010*, ehemals *Axio 10/450*, Firma Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG, Freiburg) ausgerüstet. Ihre Betriebsparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

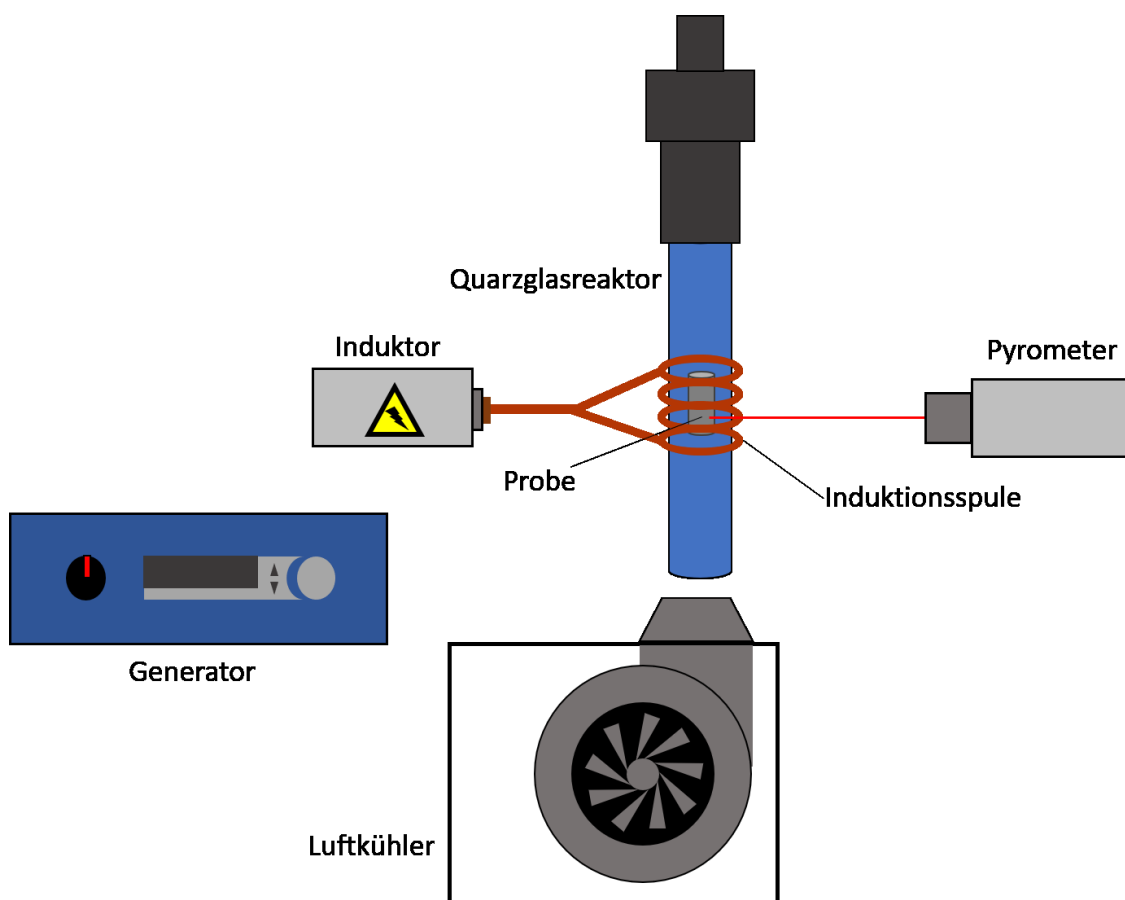


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des verwendeten Hochfrequenz-Induktionsofens.

Tabelle 1: Betriebsparameter der Hochfrequenz-Generatoren *Trumpf TruHeat 5010*.

Ausgangsleistung	10 kW
Arbeitsfrequenz	50 bis 450 kHz
Anschlussleistung	12,5 kW
Spannungsversorgung	3 x 400 V, 50 Hz

Neben den Generatoren bestehen die Hochfrequenz-Induktionsöfen zudem aus einem Außenkreis, einem Induktor und einem Quarzglasreaktor. Alle Bauteile außer dem Reaktor werden hierbei mit Kühlwasserdurchfluss von ca. $250 - 300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ (20°C) gekühlt. Der Induktor besteht aus einer wassergekühlten Kupferspule (Innendurchmesser = 45 mm, Außendurchmesser = 60 mm) mit vier bzw. fünf Windungen. Innerhalb der Kupferspule befindet sich der Quarzglasreaktor, der mit einer Schutzgasanlage verbunden ist. Hierdurch können Synthesen unter Inertgas- oder Vakuum-Bedingungen durchgeführt werden. Mithilfe eines Bornitrid-Abstandshalters wird die Probe auf Höhe des Induktors justiert, um die ideale Erhitzung und die Vergleichbarkeit der Synthesen zu gewährleisten. Außerdem schützt der Abstandshalter das Quarzglas vor direkter Hitzeeinwirkung über die Probe. Der Reaktor wird kontinuierlich mit einem Luftkühler gekühlt, dessen Leistung je nach Temperaturbereich variiert werden kann.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Hochtemperatur-Pyrometer, das auf die Probe gerichtet ist und Temperaturen oberhalb 750°C detektieren kann. Die Probe befindet sich hierbei entweder in einem Tantal- oder einem Graphit-Tiegel. Je nach Tiegelmaterial werden unterschiedliche Emissionsgrade am Pyrometer eingestellt, bei Graphit wird 0,85 und bei Tantal 0,25 verwendet. Mit beiden Tiegelmaterialien können Temperaturen bis zu 2100°C erreicht werden. Der größte Unterschied liegt darin, dass die Tantal-Tiegel im Gegensatz zu den Graphit-Tiegeln gasdicht verschlossen werden können. Je nach Probe muss individuell entschieden werden, welches Tiegelmaterial verwendet wird. Hierbei spielen Faktoren wie der benötigte Temperaturbereich, die chemische Reaktivität und die erforderlichen Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle. Zusätzlich zu beiden Tiegelvarianten können Bornitrid-Einsätze verwendet werden, um den Kontakt der Probe mit dem Tiegelmaterial und somit unerwünschte Nebenprodukte zu verhindern.

Die Steuerung des Hochfrequenz-Generators erfolgt über ein eigens dafür vorgesehenes Programm auf LabView-Basis. Hierbei wird die Stromstärke manuell geregelt und es kann somit sehr akkurat eine Plateau-Temperatur oder auch Temperaturprogramme eingestellt werden.

2.1.3 Elektrischer Lichtbogen

Die Methode des elektrischen Lichtbogens wurde für die Erzeugung von sehr hohen Temperaturen bis zu 3500°C verwendet. Sie beruht auf der Ausbildung eines Lichtbogens durch eine ausreichend große elektrische Potentialdifferenz und Stromdichte basierend auf Stoßionisation. Dabei kommt es zu einer Gasentladung zwischen zwei Elektroden, die ein leitfähiges Plasma aus teilweise ionisierten Gasteilchen bildet. Die für den Stromtransport relevanten Elektronen in dem Plasma werden

beschleunigt und wandeln durch Stöße mit anderen Teilchen kinetische Energie in Wärme um. Die Wärmeübertragung auf die Probe erfolgt durch Wärmeleitung.

Der verwendete Lichtbogenofen besteht aus der Anode, einer frei beweglichen Wolframschweißnadel an einer Kupferlanze, und der Kathode, einem wassergekühlten Kupfertiegel. Beide Elektroden befinden in einem doppelwandigen, wassergekühlten Glasreaktor aus Borosilicatglas. Dieser ist gasdicht verschlossen und mit einer Schutzgasanlage verbunden. Zum Schutz der inneren Glaswand vor Hitze und umherfliegenden Teilchen wird zusätzlich ein Quarzglasrohr verwendet. Als Stromquelle dient ein Schweißgleichrichter (Modell *Transtig 1600* mit Hochfrequenz-Zündvorrichtung, Firma Fronius, Neuhof-Dorfborn). Die maximal einstellbare Stromstärke am Gleichrichter beträgt 160 A, wobei die tatsächliche Stromstärke über ein Fußpedal gesteuert wird. In Abbildung 2 ist ein schematischer Aufbau des Lichtbogenofens gezeigt.

Nach Einbau der Probe wird der Reaktor zunächst gründlich evakuiert und mit Inertgas (Argon) gespült. Der Aufschmelzvorgang erfolgt bei einem Inertgasdruck von ca. 0,7 bar. Bei niedrigerem Druck treten Probleme beim Zünden des Lichtbogens auf und bei höherem Druck besteht die Gefahr des Berstens des Reaktors durch Überdruck.

Der Vorteil dieser Technik liegt in der Realisierbarkeit sehr hoher Temperaturen sowie Heizraten und der damit verbundenen Möglichkeit, Reaktionen in der Schmelze durchführen zu können. Voraussetzungen an die Probe sind hierbei eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit sowie sehr hohe Siedepunkte bzw. niedrige Dampfdrücke aller Komponenten. Die exakte Temperatur ist nicht kontrollierbar, was zur Erschwerung der Reproduzierbarkeit von Synthesen führen kann. Als weiterer Nachteil kann das Zerspringen der Schmelzperle durch das schnelle Abkühlen mit Beendigung des Lichtbogens genannt werden.

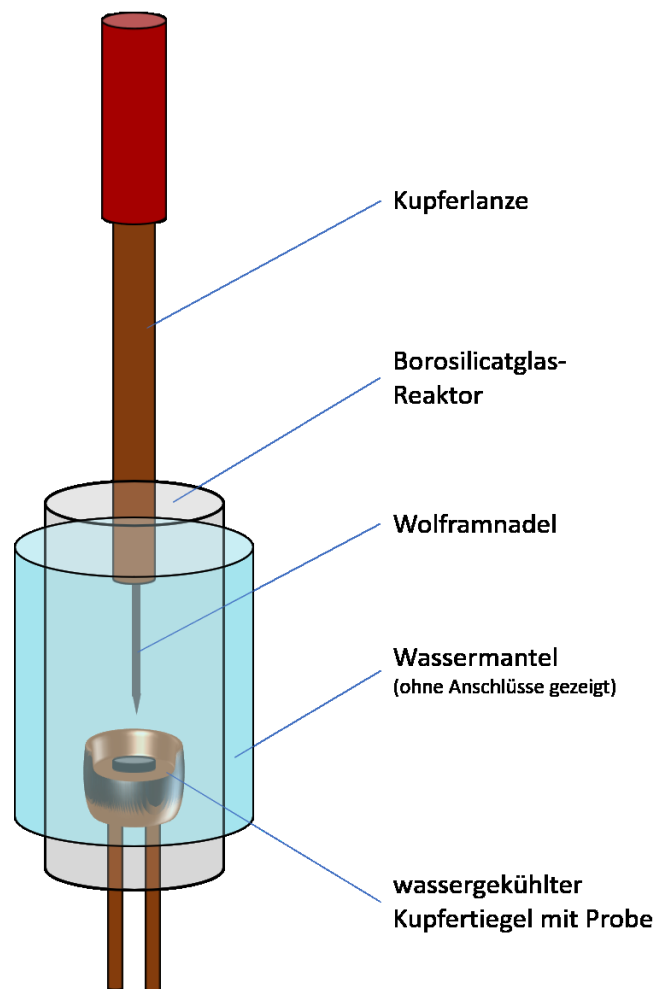


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des verwendeten Lichtbogenofens.

2.1.4 Feldaktivierte Sintertechnik

Das Spark Plasma Sintering-Verfahren (SPS) stellt eine feldaktivierte Sinter- bzw. Synthesetechnik dar, die es ermöglicht, pulverförmige Proben in kurzer Zeit zu kompaktieren. Sie verbindet einen Pressvorgang mit gleichzeitiger thermischer Behandlung. Das Verfahren ähnelt dem des Heißpressens mit dem Unterschied der Wärmeerzeugung. Beim Heißpressen wird die Wärme indirekt in einem Widerstandsofen generiert und anschließend mithilfe der konventionellen Wärmetransportmechanismen auf die Probe übertragen. Beim SPS-Verfahren fließt dagegen ein gepulster Gleichstrom durch die Matrize sowie durch die Probe, wodurch es aufgrund des elektrischen Widerstands zur direkten Erwärmung (Joule'sche Wärme) kommt. Allerdings muss hierbei zwischen zwei möglichen Fällen, einer keramischen, nichtleitenden Probe bzw. einem elektrisch leitfähigen Pulver, unterschieden werden. Im ersten Fall fließt der elektrische Strom ausschließlich durch die Matrize, wonach in dieser die Wärme erzeugt wird, die durch

Wärmeleitung auf die Probe übertragen wird. Liegt ein leitfähiges Pulver vor, kommt es zu einer Kombination der direkten Wärmeerzeugung in der Probe sowie der Wärmeübertragung von der Matrize auf das Pulver.^[26] In beiden Fällen können viel höhere Aufheiz- und Abkühlraten als im klassischen Verfahren des Heißpressens erreicht werden. Die Bezeichnung Spark Plasma Sintering beruht auf der Annahme der Existenz eines Plasmas bzw. Funkenflugs zwischen den Partikeln während des Pressvorgangs. Allerdings wird der Begriff in der Literatur kritisch gesehen, da es keine Beweise für das Auftreten dieser Phänomene in dem Verfahren gibt.^[27] In Abbildung 3 ist der Aufbau des SPS-Experiments schematisch gezeigt.

Das Spark Plasma Sintering-Verfahren gehört zur Methode des uniaxialen Pressens mit simultaner Wärmebehandlung, wonach der Druck und die Temperatur den größten Einfluss auf den Pressvorgang haben. Allerdings gibt es eine Reihe weiterer Parameter, welche die Verdichtung beeinflussen: Heiz- und Abkühlrate, Haltezeit, angelegter Strom, Atmosphäre sowie Partikelgröße und Verteilung.^[26,28-30]

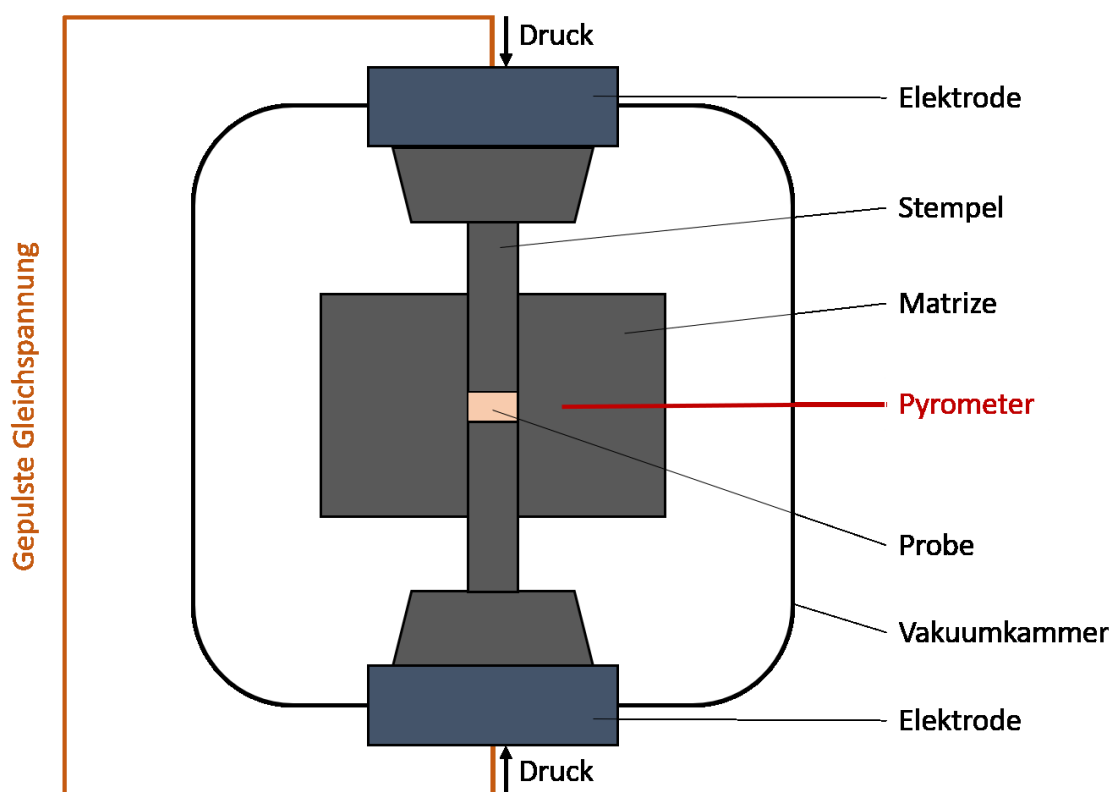


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Spark Plasma Sintering-Verfahrens.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Presswerkzeug aus Graphit gearbeitet. Das Presswerkzeug besteht aus einem Hohlzylinder ($d_{\text{innen}} = 10,5 \text{ mm}$; $d_{\text{außen}} = 30 \text{ mm}$), der auch Matrize genannt wird, und zwei Stempeln mit einem Durchmesser von 10 mm. Die pulverförmige Probe wird zwischen den Stempeln in der Matrize platziert. Dabei wird zuvor die Matrize mit Graphitfolie der Dicke 0,2 mm ausgekleidet. Außerdem wird zwischen den Stempeln und der Probe passgenau ausgestanzte Graphitfolie verwendet. Diese Folie dient zum Schutz des Presswerkzeugs und verhindert beim Ausbau der kompaktierten Probe das Zerbrechen des Presslings durch Anhaften an der Matrize.

Während des Pressvorgangs wird zusätzlich ein Graphitfilz als Ummantelung der Matrize verwendet, um den Wärmeverlust durch Wärmestrahlung zu minimieren. Dieser Mantel besitzt ein kleines Fenster, auf welches ein Pyrometer zur Temperaturmessung zentriert wird. Der Einsatz des Pyrometers ist erst ab 572 °C möglich. Bei Pressvorgängen bis 1000 °C wird die Temperatur daher mit einem Thermoelement gemessen. Dieses wird in einer kleinen Bohrung in der Mitte der Matrize fixiert. Die Temperatur sowie alle anderen Parameter wie Zeit, Druck, Vakuum, SPS-Leistung, Spannung und Stempelweg werden während des Pressvorgangs mithilfe eines Computers aufgezeichnet. Geregelt wird der Prozess direkt über ein Bedienfeld an der SPS-Apparatur. Bei der verwendeten SPS-Apparatur handelt es sich um ein Spark Plasma Sintering-System (Modell *SPS-211Lx*) der Firma Fuji Electronic Industrial CO., LTD, Japan.

Die genauen Pressparameter mussten für alle untersuchten Systeme bestimmt werden, wobei gewisse Einstellungen für eine bessere Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit bei allen Versuchen festgehalten wurden. Die Verdichtungen wurden im Vakuum mit einem Druck von 30 MPa bei Raumtemperatur und einer direkten Leistungserhöhung auf 15 % gestartet. Anschließend wurde die Leistung manuell alle drei Minuten um 5 % erhöht. Bei Temperaturen um 900 °C wurde dann der Druck auf 100 MPa erhöht und die Anlage anschließend auf die gewünschte Sintertemperatur geregelt. Nach der thermischen Behandlung wurde sowohl die komplette Leistung als auch der gesamte Druck weggenommen. Bei Beibehaltung des Druckes während des Abkühlens der Matrize kann es bei den überwiegend keramischen Systemen zu Rissen im Pressling kommen.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Allgemeines

Beugungsexperimente spielen innerhalb der Materialwissenschaft, Kristallographie und Chemie eine bedeutende Rolle zur Identifizierung bzw. Bestimmung der Kristallstruktur von kristallinen Proben. Röntgenbeugung basiert auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung, genauer von Röntgenstrahlung, mit der Elektronenhülle von Atomen. Charakteristische Röntgenstrahlung kann mithilfe sogenannter Röntgenröhren erzeugt werden. Hierbei werden freie Elektroden aus einer Kathode emittiert und durch angelegte Hochspannung zur Anode beschleunigt. Bei der Anode handelt es sich um eine hochreine Metallplatte, im Rahmen dieser Arbeit aus Kupfer oder Molybdän. Der Elektronenstrahl schlägt kernnahe Elektronen, zum Beispiel aus der K-Schale, aus dem Anodenmaterial heraus und es entstehen Elektronenlöcher. Diese werden durch Relaxation von Elektronen aus höheren Schalen unter Energieabgabe wieder gefüllt. Die Energie wird hierbei als charakteristische Röntgenstrahlung, das heißt mit elementspezifischer Wellenlänge, abgegeben. Aufgrund der möglichen Relaxation von verschiedenen Energieniveaus entsteht allerdings polychromatische Röntgenstrahlung. Diese führt zur Aufspaltung von Reflexen bei Beugungsexperimenten. Deshalb werden Monochromatoren, zum Beispiel ein Germanium-Einkristall, eingesetzt, die es ermöglichen, Röntgenstrahlen nur einer definierten Wellenlänge (zum Beispiel $K_{\alpha 1}$) für das Beugungsexperiments zu verwenden.

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen liegt in dem Bereich von 250 pm bis 10 nm und somit in der Größenordnung des Abstands von zwei Atomen in einem Kristall. Die eingestrahnten Röntgenwellen wechselwirken mit der Elektronenhülle der Atome, wobei die Elektronen in Schwingung versetzt werden. Hierdurch werden an jedem Atom radial-laufende Kugelwellen erzeugt. Durch Überlagerung bzw. Auslöschung entsteht dabei ein Interferenzmuster. Im Kristallgitter stellen die Atome eine dreidimensionale Anordnung von Beugungspunkten dar. Die Abstände der Beugungspunkte spiegeln sich im Gangunterschied der gebeugten Wellen wider. Bei der Beugung unter einem definierten Winkel bestimmt der Gangunterschied, ob es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Konstruktive Interferenz tritt nur für bestimmte Winkel auf. Die Beziehung zwischen diesen Winkeln und dem Abstand der Beugungspunkte, die gleichbedeutend der Netzebenen im Kristall sind, wird von der Bragg'schen Gleichung beschrieben:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

mit: d = Abstand der Netzebenen
 λ = Wellenlänge
 θ = Beugungswinkel
 n = Beugungsordnung

Der geometrische Zusammenhang der Bragg'schen Gleichung ist in Abbildung 4 gezeigt. Hieraus wird deutlich, dass konstruktive Interferenz nur dann auftritt, wenn der Gangunterschied zweier an verschiedenen Netzebenen gebeugten Wellenlängen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist.

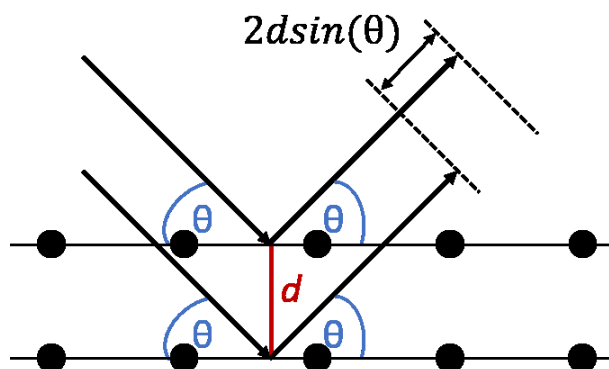


Abbildung 4: Geometrischer Zusammenhang der Bragg-Gleichung.

Gemäß der Bragg'schen Gleichung können mittels Röntgenbeugung Informationen über Atomabstände im Gitter und über die Elektronenverteilung zwischen den einzelnen Atomen erhalten werden. Hierdurch können Bindungsverhältnisse und die Auslenkung der Atome beschrieben werden.

2.2.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Qualität der hergestellten Proben wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Der Vorteil dieser Messmethodik liegt in der statistischen Orientierung der Kristallite im Pulver, wodurch für alle Netzebenen die Reflexionsbedingungen erfüllt werden. Daher können alle Reflexe gleichzeitig aufgenommen werden. Bei starker Anisotropie der Kristallform oder mangelhafter Probenpräparation kann das Reflexmuster jedoch verfälscht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Pulver mit Röntgenpulverdiffraktometern (Typ *Stadi-P*, Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) untersucht, die in Transmissionsgeometrie (Abbildung 5) betrieben wurden. Es wurde entweder $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), Si-

Streifen-Detektor (*Mythen 1K*-Detektor, Firma Dectris)) oder $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), kleiner ortsempfindlicher Detektor) verwendet.

Die fein zermahlene Pulver wurden bei Raumtemperatur entweder in Lindemann-Kapillaren oder auf röntgenamorphen Klebefilmen in ebenen Probenträgern gemessen. Hochtemperatur-messungen wurden in Quarzglaskapillaren durchgeführt.

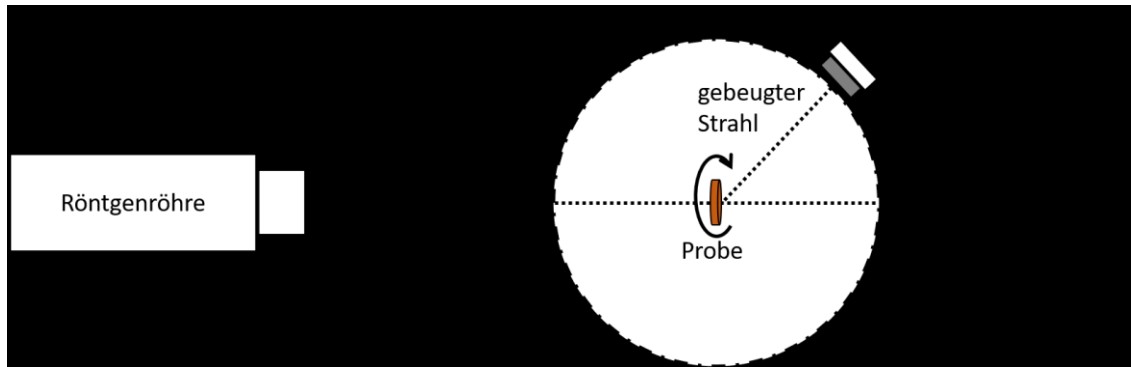


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Röntgendiffraktometers mit Transmissionsgeometrie.

Neben Pulvermessungen wurden ebenfalls Presslinge röntgendiffraktometrisch analysiert. Hierzu wurde das Diffraktometer *PANalytical Empyrean* mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, Bragg-Brentano HD-Röntgenspiegel, *PIXcel 1D*-Detektor) verwendet. Dieses wird in Reflexionsgeometrie, genauer Bragg-Brentano-Geometrie, betrieben. Der schematische Aufbau des Diffraktometers ist in Abbildung 6 gezeigt.

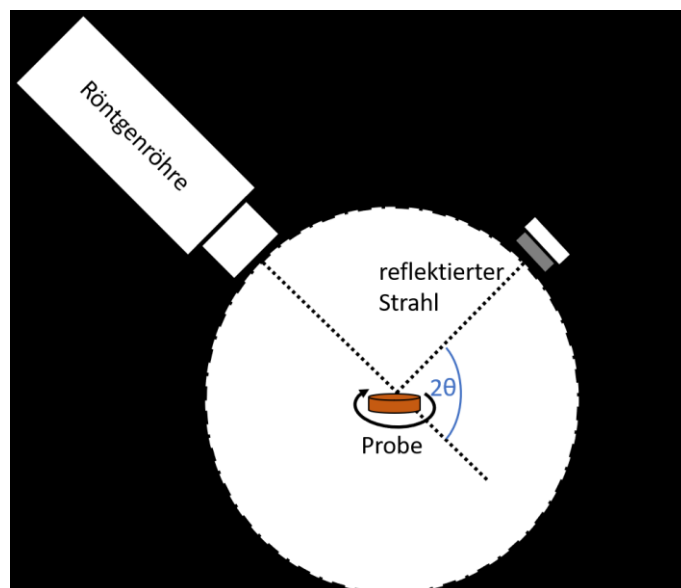


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der Röntgendiffraktometers mit Reflexionsgeometrie.

Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit Daten aus Datenbanken, wie zum Beispiel der *Powder Diffraction File Database* (PDF)^[31], verglichen. Hierdurch konnten die detektierten Reflexlagen bestimmten Phasen zugeordnet werden und erste Rückschlüsse auf die Qualität der Probe gemacht werden. Zur weiteren Auswertung der erhaltenen Pulverdaten wurden die Programme *WinXPOW*^[32] und *TOPAS*^[33] verwendet.

2.2.1.3 Rietveld-Verfeinerung

In den 1960er Jahren entwickelte Hugo Rietveld ein mathematisches Verfahren zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern von polykristallinen Proben anhand von Neutronen- bzw. Röntgendaten. Das Verfahren beruht darauf, ein berechnetes Beugungsmuster mit Untergrund, ausgehend von einem theoretischen Strukturmodell, an ein gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm anzupassen. Das Strukturmodell kann aus einer Datenbank, zum Beispiel der ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*)^[34], erhalten werden. Bei der Verfeinerung werden verschiedene strukturelle und instrumentelle Parameter berücksichtigt. Die Parameter werden nach der mathematischen Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ verändert, um eine bestmögliche Übereinstimmung des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm zu erreichen. Die Güte der Verfeinerung wird graphisch durch eine Differenzkurve dargestellt und mathematisch über folgende Parameter definiert:^[35-36]

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (4)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

mit		
y_{io}	=	beobachtete Intensität am Ort i / a. u.
y_{ic}	=	berechnete Intensität am Ort i / a. u.
w_i	=	Wichtungsfaktor $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$
N	=	Zahl der Beobachtungen
P	=	Zahl der freien Parameter

Der *Goodness of Fit* (GOF) drückt das Verhältnis der gemessenen Güte zur verfeinerten Güte aus. Dieser sollte im Idealfall einen Wert von eins annehmen. Außerdem gibt es noch drei R -Werte (Residuen). Hierbei wird zwischen dem erwarteten R_{exp} , dem gewichteten R_{wp} und dem Profil- R -Wert R_p unterschieden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Rietveld-Anpassungen immer nach dem folgenden Muster durchgeführt. Falls davon abgewichen wurde, wird explizit darauf hingewiesen. Begonnen wurde mit der Anpassung der instrumentellen Parameter sowie des Untergrunds. Dabei wurde bei der Untergrundanpassung eine Polynomfunktion verwendet, deren Ordnung abhängig von den jeweiligen Messdaten war. Anschließend wurden die Gitterparameter und die Nullpunktverschiebung freigegeben und angepasst. Zur Anpassung des Profils wurde die modifizierte Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Profilfunktion (pV-TCHZ)^[36-37] angewandt. Die Parameter dieser Funktion wurden alternierend mit den Gitterparametern verfeinert. Anschließend können die Besetzungsfaktoren sowie die Orts- und Auslenkungsparameter verfeinert werden. Hier ist zu bemerken, dass bei den meisten Anpassungen die ermittelten Werte aus der Literatur beibehalten wurden. Bei einer Verfeinerung dieser Parameter wurden die zuvor ermittelten Werte zunächst festgehalten. Falls alle Faktoren und Parameter konstant waren, wurden schrittweise alle zusammen freigegeben und verfeinert.

2.2.1.4 Le Bail-Verfeinerung

Die Le Bail-Verfeinerung stellt eine WPPD-Methode (*Whole Powder Pattern Decomposition*)^[38] dar, die im Gegensatz zur Rietveld-Verfeinerung keine Strukturfaktoren zur Berechnung der Intensitäten benötigt. Sie ermöglicht die Anpassung des Intensitätsprofils, basierend auf einer Indizierung aller Reflexe des gesamten Diffraktogramms, simultan zur Verfeinerung der Gitterparameter, die ebenfalls auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate beruht.

Für die Le Bail-Verfeinerung muss ein Startwert für die Intensitäten festgesetzt werden, der üblicherweise den Wert eins beträgt. Da nur die Reflexpositionen durch die Elementarzelle festgelegt sind, nicht die Intensitäten, müssen diese wie folgt berechnet werden:

$$I_{obs}(1) = \frac{\sum y_i(obs) \cdot y_i(1)}{y_i(calc)} \quad (6)$$

Hierbei ist I_{obs} die beobachtete Intensität und $y_i(obs)$ der beobachtete Profilpunkt. Die Intensitäten werden iterativ verfeinert, basierend auf den vorher erhaltenen Rechenergebnissen. Dies ermöglicht eine optimale Anpassung aller indizierten Reflexe.

Der Vorteil im Vergleich zu einer ähnlichen WPPD-Methode, dem Pawley-Fit, liegt in der möglichen Kombination der Le Bail-Verfeinerung mit den Ergebnissen einer Rietveld-Verfeinerung. Hierdurch können auch überlappende Reflexe gut angepasst werden.^[38]

2.2.2 Abbildende Verfahren

2.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein Abbildungsverfahren, das vor allem für die Untersuchung der Morphologie von Festkörpern wichtig ist. Die Abbildung wird dabei durch die Wechselwirkung der Oberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl erzeugt. Der Elektronenstrahl wird im Hochvakuum aus einer Glühkathode, zum Beispiel aus Wolfram, emittiert. Anschließend werden die Elektronen mit Spannungen bis zu 30 keV beschleunigt und mit der Hilfe von elektrischen Spulen gebündelt. Hieraus resultiert ein auf die Probe fokussierter Strahl, der über die Oberfläche gerastert werden kann.

Die auf die Oberfläche treffenden Elektronen schlagen durch inelastische Streuung sogenannte Sekundärelektronen (SE) aus dem Material, die von einem Detektor registriert werden. Über die Ausbeute der detektierten Sekundärelektronen in Abhängigkeit vom Neigungswinkel zur Oberfläche wird dabei ein Kontrast und somit eine Abbildung der Oberfläche erzeugt. Mit dieser Methode können bis zu 100.000-fache Vergrößerungen realisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Typ JSM-6400, Firma Jeol) ausgestattet mit einem EDAX Apollo X Silicon Drift-Detektor, verwendet.

2.2.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS bzw. EDX) stellt eine Methode dar, die oftmals mit elektronenmikroskopischen Verfahren kombiniert wird. Sie ermöglicht die Bestimmung der Elementzusammensetzung von Feststoffen. Dies wird mit der Erzeugung von elementspezifischer Röntgenstrahlung bewerkstelligt. Die Strahlung basiert auf dem Herausschlagen von kernnahen Elektronen durch den Beschuss der Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl. Anschließend relaxieren Elektronen aus äußeren Schalen in die entstandenen Löcher der inneren Schalen unter Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Für jedes Element sind hierbei verschiedene Übergänge mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten möglich, weshalb sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die enthaltenen Elemente getätigt werden können. Die quantitative Aussagekraft bei sehr leichten Elementen wie Bor und Kohlenstoff ist allerdings sehr gering. Generell gibt es eine Nachweisgrenze von ca. 1 mol%. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie in dem zuvor beschriebenen Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

2.2.3 Thermische Analyse

2.2.3.1 Simultane thermische Analyse

Die simultane thermische Analyse (STA) kombiniert die Differenzthermoanalyse (DTA) mit der Thermogravimetrie (TG). Es werden kalorische Effekte (DTA) und Masseänderungen (TG) einer Probe als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit während eines Temperaturprogramms mit konstanter Heizrate simultan gemessen. Hierdurch können die thermische Stabilität von Proben bestimmt werden und detektierte Masseänderungen direkt mit kalorischen Effekten in Zusammenhang gebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an dem Gerät *STA 449 F3 Jupiter* (Firma NETZSCH Gerätebau GmbH) durchgeführt. Das Prinzip der DTA/TG-Messungen ist schematisch in Abbildung 7 gezeigt.

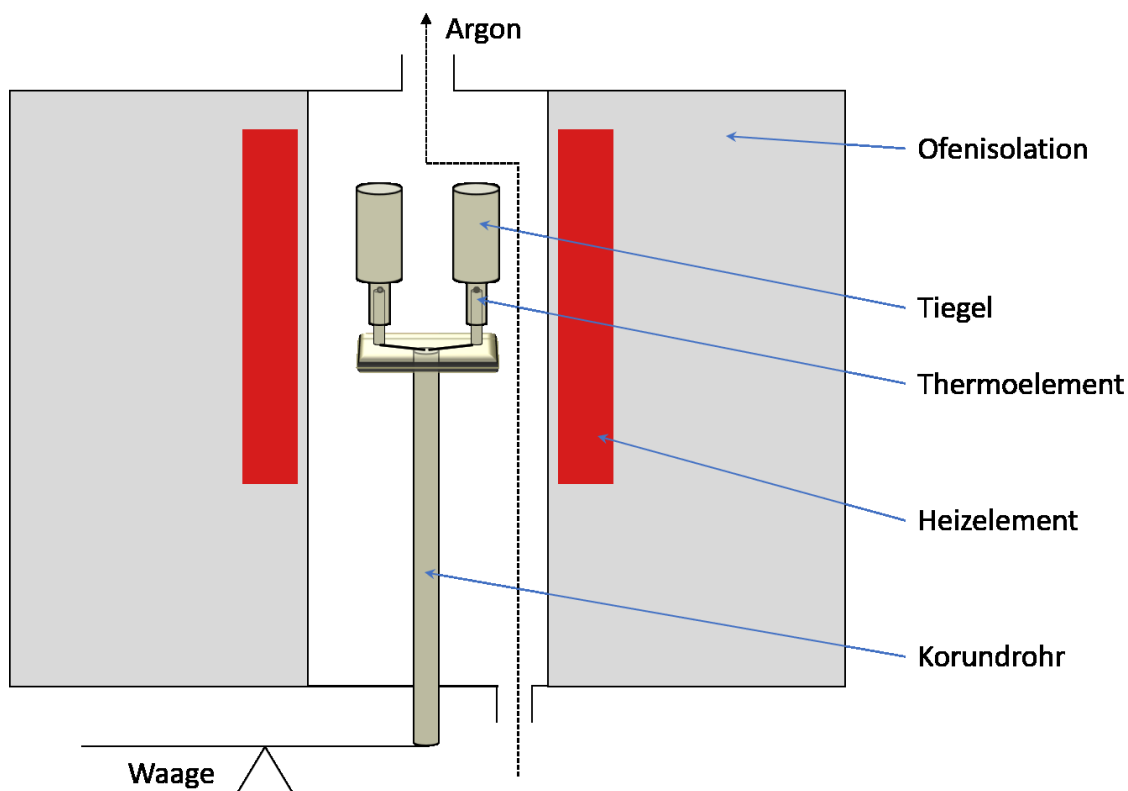


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines DTA/TG-Messgeräts.

Bei den DTA/TG-Messungen wurden Temperaturprogramme mit einer konstanten Heizrate ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) gewählt und unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Grundsätzlich wird bei der DTA-Messung die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial, in diesem Fall einem leeren Tiegel, gemessen. Die Tiegel aus Al_2O_3 oder BN befinden sich freistehend auf je einem Thermoelement des Typs S. Die gemessene Temperaturdifferenz beruht auf kalorischen Effekten (wie Phasenübergängen, Reaktionen, usw.) in der Probe und wird sehr empfindlich gemessen. Massenänderungen, im speziellen Massenverluste durch Zersetzung und Abtragung über die Gasphase, werden simultan zur DTA-Messung mit einer Thermowaage detektiert.

2.2.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ist eine weiterentwickelte Methode der Differenzthermoanalyse mit einem ähnlichen Messprinzip. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die DSC-Messungen ebenfalls an dem Gerät *STA 449 F3 Jupiter* (Firma NETZSCH Gerätebau GmbH) durchgeführt. Der verwendete Messkopf und das Messprinzip sind in Abbildung 8 gezeigt.

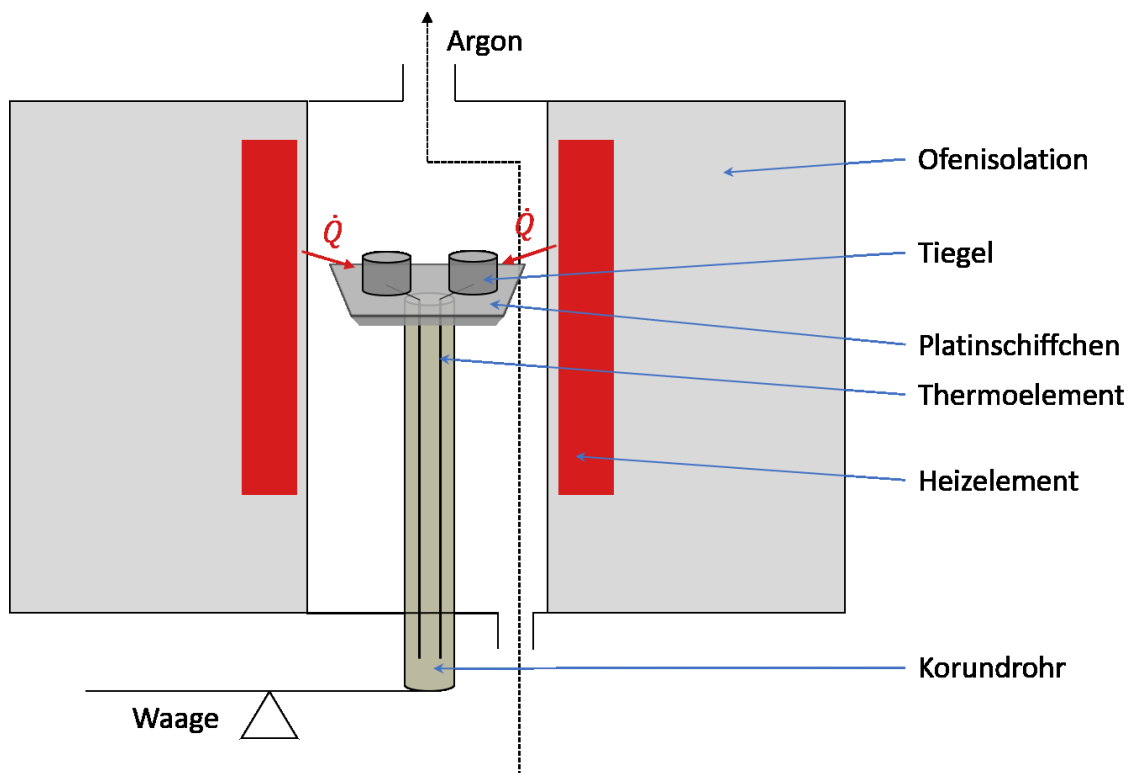


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines DSC/TG-Messgeräts.

Das Messprinzip ist ähnlich zur DTA-Messung, das heißt es wird eine Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenztiegel bei durchlaufendem Temperaturprogramm unter Schutzgasatmosphäre gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Messungen liegt in dem speziellen DSC-Messkopf, der aus einem Platin-Schiffchen mit zwei Einbuchtungen für die verwendeten Tiegel (Platin-Rhodium) besteht. Das Platin-Schiffchen verbrückt zwei Thermoelemente, die sich direkt unter den zwei Tiegeln befinden, mit definierter Wärmeleitfähigkeit. Hierdurch ist es nach geeigneter Kalibrierung möglich, aus den gemessenen Temperaturdifferenzen Rückschlüsse auf die fließenden Wärmeströme zwischen Probe und Referenz zu schließen und somit deren Energiedifferenzen zu bestimmen.

Die physikalische Grundlage dieser Messmethode ist die spezifische Wärmekapazität c_p , auch spezifische Wärme genannt.^[39] Die spezifische Wärmekapazität ist eine temperaturabhängige, thermodynamische Größe und wird durch folgende Gleichung definiert:

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (7)$$

Sie beschreibt die Energie, die benötigt wird, um ein Material zu erhitzen, oder gleichbedeutend die Fähigkeit eines Stoffes, thermische Energie zu speichern. Hierbei steht ΔQ für die zugeführte Wärme, m für die Masse des Stoffes und ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur.

Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie ist es möglich, c_p -Werte von unbekannten Stoffen zu ermitteln. Die Wärmekapazitäten wurden dabei mit der „klassischen“ Drei-Stufen-Methode bestimmt.^[40] Hierzu wurde zunächst eine Messung mit leeren Proben- und Referenztiegeln zur Bestimmung der Basislinie durchgeführt. Hierdurch wird die thermische Asymmetrie des Geräts sowie mögliche geringe Unterschiede der beiden Tiegel eliminiert. Anschließend wird unter den gleichen Bedingungen eine Referenzprobe, in diesem Fall eine Saphirscheibe, mit bekannten c_p -Werten gemessen und abschließend die Probenmessung durchgeführt. Die Messungen wurden mithilfe der Software NETZSCH *Proteus*^[41] ausgewertet und die spezifische Wärmekapazität der Probe nach folgender Gleichung^[42], die die DIN-Norm^[43] berücksichtigt, bestimmt:

$$c_p(T) = \frac{m_{Standard}}{m_{Probe}} \cdot \frac{DSC_{Probe}(T) - DSC_{Basis}(T)}{DSC_{Standard}(T) - DSC_{Basis}(T)} \cdot c_{p,Standard}(T) \quad (8)$$

mit

c_p	=	spezifische Wärme der Probe
$c_{p,Standard}$	=	spezifische Wärme des Standards
$m_{Standard}$	=	Masse des Standards
m_{Probe}	=	Masse der Probe
DSC_{Probe}	=	DSC-Signalwert der Probenmessung
DSC_{Basis}	=	DSC-Signalwert der Basismessung
$DSC_{Standard}$	=	DSC-Signalwert der Standardmessung

2.2.4 Bestimmung der Dichte

Zur Dichtebestimmung von Proben in Form von Presslingen bzw. Stücken von Presslingen wurde ein Gas-Pyknometer (Typ *AccuPyc 1340*, Firma Micromeritics GmbH) verwendet. Das Messprinzip beruht dabei auf Gasverdrängung. Das Pyknometer besteht aus zwei gasdichten, evakuierbaren Kammern, die über ein Ventil verbunden sind und deren Volumina exakt bekannt sind. Zu Beginn der Messung wird die Probenkammer mit Helium unter bekannten Bedingungen (Volumen, Gasdruck, Temperatur) geflutet und anschließend das Ventil zwischen den beiden Kammern

geöffnet. Hierdurch kommt es zu einem Druckausgleich. Über die Druckdifferenz vor und nach dem Öffnen des Ventils wird das Volumen der Probe über folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$V_P = V_K + \frac{V_R}{1 - \frac{p_i}{p_e}} \quad (9)$$

mit

V_P	=	Volumen der Probe
V_K	=	Volumen der Probenkammer
V_R	=	Volumen der Referenzkammer
p_i	=	initialer Druck
p_e	=	Druck nach Druckausgleich

Die Messung läuft nach Einbau der Probe vollständig automatisiert ab. Zunächst werden die Kammern zehnmal evakuiert und mit Helium gespült. Anschließend werden zehn Messzyklen gefahren. Aus dem gemittelten Volumen der Messungen und der zuvor bestimmten Masse kann abschließend die Dichte der Probe bestimmt werden. Falls die Probe eine hohe Porosität aufweist oder weniger als 10 % des Probenkammervolumens ausfüllt, kann es zu einer Verfälschung der Messergebnisse kommen. Letzteres kann durch Verwendung eines kalibrierten Einsatzes zur Verkleinerung der Probenkammer umgangen werden.

2.2.5 Bestimmung der thermoelektrischen Güte

2.2.5.1 Allgemeines

Der Begriff Thermoelektrizität beschreibt den direkten Zusammenhang zwischen Wärme- und elektrischer Energie. Zum einen kann eine Temperaturdifferenz in einem thermoelektrisch aktiven Material durch das Anlegen einer elektrischen Spannung erzeugt werden. Zum anderen ruft eine Temperaturdifferenz, welcher ein Material ausgesetzt ist, eine elektrische Spannung hervor. Diese Energieumwandlungen beruhen auf dem Seebeck- bzw. Peltier-Effekt, welche die Ladungstrennung in einem Leiter aufgrund des Temperaturgradienten beschreiben. Die Effizienz der Umwandlung kann über den thermoelektrischen Gütewert ZT sowie der herrschenden Temperaturdifferenz definiert werden. Der ZT -Wert stellt dabei eine materialspezifische, dimensionslose Kennzahl dar, die ideal zum Vergleich unterschiedlicher Materialien oder Materialklassen geeignet ist. Der ZT -Wert wird dabei aus der elektrischen Leitfähigkeit, dem Seebeck-Koeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (10)$$

mit

S	=	Seebeck-Koeffizient / $V \cdot K^{-1}$
σ	=	elektrische Leitfähigkeit / $S \cdot m^{-1}$
λ	=	Wärmeleitfähigkeit / $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$
T	=	Temperatur / K

Es ist gut zu erkennen, dass hohe Seebeck-Koeffizienten und hohe elektrische Leitfähigkeiten erwünscht sind. Gleichbedeutend sollte das Material geringe Wärmeleitfähigkeiten aufweisen.

Zusätzlich muss bei den Materialien allerdings noch zwischen sogenannten p - und n -leitenden Materialien unterschieden werden. Denn ein thermoelektrischer Generator besteht im einfachsten Fall aus einem Modul (Thermopaar) bestehend aus einem n -leitenden sowie einem p -leitenden Schenkel, die mit einem elektrischen Kontakt überbrückt sind und einem Temperaturgradienten ausgesetzt werden. In p -leitenden bzw. p -dotierten Materialien (Lochdotierung) dienen Elektronenlöcher als Ladungsträger und es resultiert ein positiver Seebeck-Koeffizient. Bei n -leitenden oder auch n -dotierten Materialien (Elektronendotierung) läuft der Ladungstransport über Elektronen ab und es wird ein negativer Seebeck-Koeffizient gemessen.

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators kann über den ZT -Wert ausgedrückt werden:

$$\eta_{TE} = \frac{T_{heiß} - T_{kalt}}{T_{heiß}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{kalt}}{T_{heiß}}} \quad (11)$$

Hierbei muss allerdings der niedrigere ZT -Wert des Thermopaars eingesetzt werden. Idealerweise sollten zwei Materialien mit gleich hohen ZT -Werten verwendet werden, die im gleichen Temperaturbereich aktiv sind und ähnliche thermische Eigenschaften wie Ausdehnung, Elastizität, usw. besitzen.

Zur Bestimmung der thermoelektrischen Güte eines Materials wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten durchgeführt sowie die Wärmeleitfähigkeiten bestimmt.

2.2.5.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten

Hochtemperaturmessungen (100 °C – 1000 °C) der elektrischen Leitfähigkeiten und der Seebeck-Koeffizienten wurden simultan in einem LSR-3-Messstand (Firma Linseis Messgeräte GmbH, Selb) in Helium-Atmosphäre in einem gasdichten Quarzglasreaktor, der mithilfe von Halogenlampen geheizt wird, durchgeführt. Die Probenkammer wird nach Einbau der Probe mehrmals evakuiert und mit Helium gespült. Anschließend wird ein leichter Überdruck an Helium eingestellt, um zu verhindern, dass Sauerstoff während der Messung in die Probenkammer diffundiert.

Die homogene Probe, in Form eines Presslings mit dem Durchmesser von 10 mm und der Dicke zwischen 1 und 3 mm, wird hochkant zwischen den beiden Hauptelektroden eingespannt. Zwei weitere Elektroden mit definiertem Abstand voneinander werden seitlich an der Fläche des Presslings angebracht. Bei den vier Elektroden handelt es sich um Platin-Rhodium/Platin-Thermoelemente. Zum Schutz der Elektroden werden vier kleine Graphitfolien der Dicke 0,2 mm verwendet, die sich untereinander nicht berühren und sich zwischen der Probe und den Elektroden befinden. Der schematische Aufbau der Messung ist in Abbildung 9 gezeigt.

Das Messprinzip des LSR-3-Systems basiert auf der Vierletermessung, die schematisch in Abbildung 10 gezeigt ist. Dabei wird der elektrische Widerstand der Probe mit der van der Pauw-Methode gemessen.^[44] Der elektrische Widerstand wird anschließend in die elektrische Leitfähigkeit umgerechnet.

Die simultane Messung des Seebeck-Koeffizienten wird ebenfalls über die vier Kontakte der Vierletermessung durchgeführt. Hierbei fungieren die vier Elektroden sowohl als Spannungsmesser als auch als Thermoelemente. Mithilfe des Gradientenheizers, der an der unteren Hauptelektrode angebracht ist, wird ein Temperaturgradient ($T_{w,i} - T_{k,i}$) in der Probe erzeugt. Dieser Gradient ruft gemäß dem Seebeck-Effekt eine Spannungsdifferenz (ΔU) hervor, die mit den seitlichen Elektroden gemessen werden kann. Der Seebeck-Koeffizient ergibt sich abschließend nach Gleichung (12):

$$S = \frac{\Delta U_i}{T_{w,i} - T_{k,i}} \quad (12)$$

Zur Erhöhung der Messgenauigkeit des Seebeck-Koeffizienten wird die Spannungsdifferenz ΔU_i zwischen mehreren Punkten i gemessen und entsprechend dem Temperaturgradienten $T_{w,i} - T_{k,i}$ gewichtet. Hieraus ergeben sich mehr Messergebnisse, die schlussendlich in einen Wert gemittelt werden.

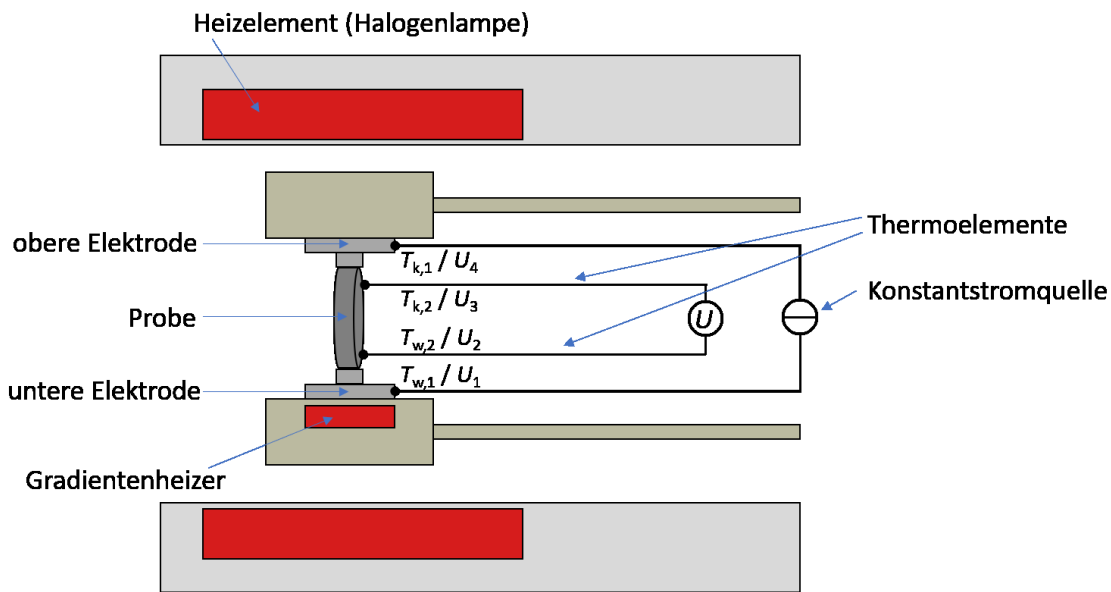


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Messung des elektrischen Widerstands und des Seebeck-Koeffizienten.

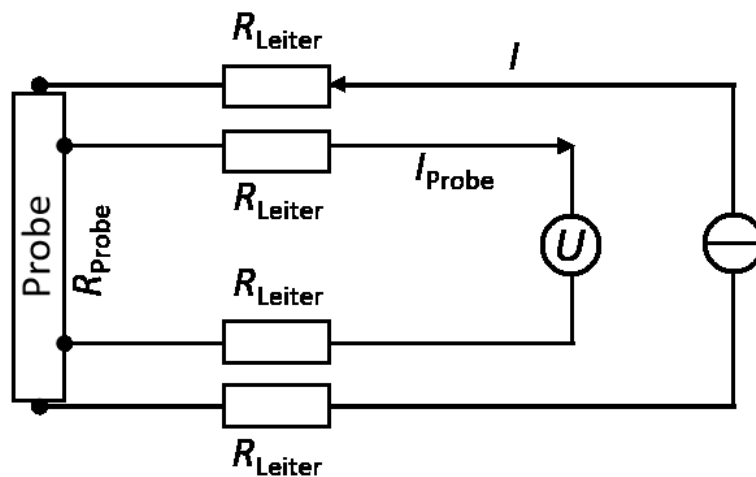


Abbildung 10: Messprinzip der Vierleitermessung.

2.2.5.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ setzt sich aus verschiedenen physikalischen Größen zusammen und ist nicht direkt messbar. Sie wird über die Wärmediffusivität α , die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_p definiert:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (13)$$

Die Dichte und die spezifische Wärmekapazität der Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den zuvor beschriebenen Methoden bestimmt. Die temperaturabhängige Wärmediffusivität kann experimentell mit der Laserflash-Methode ermittelt werden.

2.2.5.4 Messung der Wärmediffusivität

Die temperaturabhängige Messung der Wärmediffusivität $\alpha(T)$ wurde im Rahmen dieser Arbeit an einem Laserflash-Messgerät (Typ LSA 1600, Firma Linseis Messgeräte GmbH, Selb) durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 11 gezeigt.

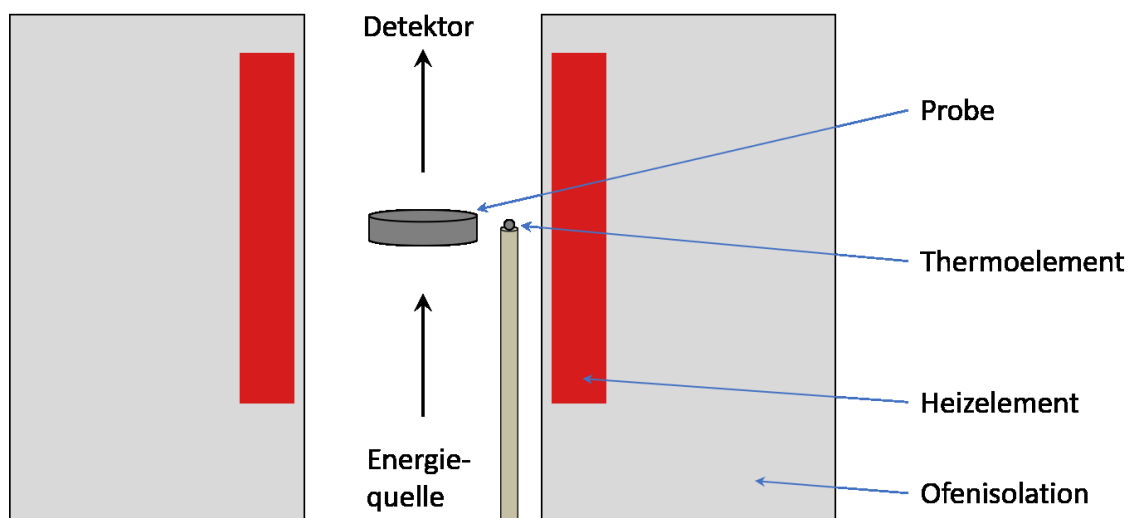


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Laserflash-Experiments.

Die Probe in Form eines dichten Presslings wird möglichst eben in einen Siliciumcarbid- oder Graphit-Probenträger eingesetzt. Zuvor wird die Probe mit einem Graphit-Spray beidseitig behandelt, sodass die gesamte Oberfläche matt und dunkel ist. Dies ist nötig, um den gesamten Energieeintrag des Laserpulses in die Probe zu gewährleisten und Reflexion der Laserstrahlung durch eine glänzende Oberfläche zu verhindern. Die Messung wird anschließend im Hochvakuum (10^{-4} mbar) durchgeführt. Mittels Widerstandsofen wird die Probe auf die gewünschte Temperatur (100 °C – 1000 °C) erhitzt, die konstant gehalten wird. Anschließend wird die Unterseite der Probe einem Laserpuls bekannter Leistung und Dauer ausgesetzt. Die entstehende Wärme breitet sich radial über den gesamten Pressling aus und wird von einem Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, an der Oberseite der Probe erfasst. Das Messprinzip wird in Abbildung 12 veranschaulicht.

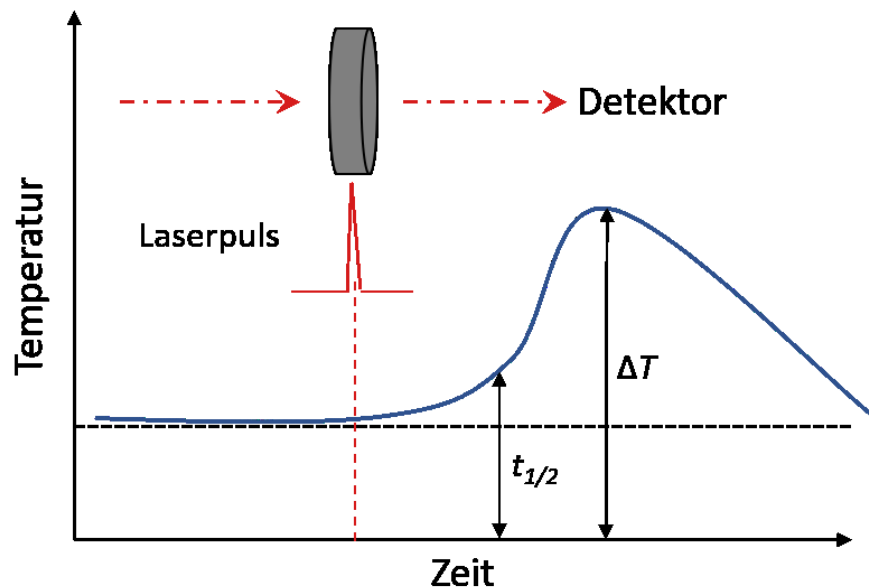


Abbildung 12: Messprinzip der Laserflash-Methode.

Das detektierte Wärmesignal ist abhängig von der Zeit, der Dicke der Probe und der Temperaturdiffusivität. Ein theoretisches Modell wurde aus empirischen Ergebnissen aufgestellt und nach diversen Weiterentwicklungen des Modells ergibt sich der Zusammenhang gemäß Gleichung (14):^[45-47]

$$\alpha(T) = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{0,5}(T)} \quad (14)$$

mit

α = thermische Diffusivität / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

d = Dicke der Probe / mm

$t_{0,5}$ = Zeit, zu der 50 % der Temperaturerhöhung an der Oberfläche detektiert wurde / s

Mit der Laserflash-Methode kann auch die spezifische Wärmekapazität einer Probe bestimmt werden. Hierzu muss eine geeignete Referenzprobe, die nach Temperaturbereich und Größenordnung der Wärmediffusivität ausgewählt wird, zum Vergleich gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein NIST-Standard (*National Institute of Standards and Technology*) *Pyroceram*^[48] verwendet. Aus dem Temperaturanstieg des Standards nach Auftreffen des

Laserpulses mit bekannter Leistung und Dauer kann die eingehende Wärmeenergie bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Wärmeenergie beim anschließenden Beschuss der Probe konstant ist, kann deren Wärmekapazität indirekt bestimmt werden. Diese Methode birgt allerdings viele Messungenauigkeiten, weshalb die Wärmekapazitäten der Proben mittels DSC bestimmt wurden, wenn nicht explizit darauf hingewiesen wird.

2.2.6 Supraleitende Quanteninterferenzeinheit

Mit der supraleitenden Quanteninterferenzeinheit, im folgenden SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) genannt, können extrem geringe Magnetfeldänderungen temperaturabhängig im Bereich von 1,7 K bis 800 K sehr präzise detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) der Firma Quantum Design, ausgestattet mit einem SQUID, aus dem Institut für Materialwissenschaften an der TU Darmstadt verwendet.

Ein SQUID besteht aus einem ringförmigen Supraleiter, der an einer oder zwei Stellen von einem Josephson-Kontakt unterbrochen ist. Ein solcher Kontakt besteht aus einem normalleitenden oder isolierenden Material und ist so dünn, dass Cooper-Paare hindurch tunneln können. Das Messprinzip des SQUIDs beruht auf dem Effekt der Flussquantifizierung und dem Josephson-Effekt. Dieses Messprinzip und der schematische Aufbau sind in Abbildung 13 gezeigt.

Der Effekt der Flussquantifizierung sagt aus, dass durch einen supraleitenden Ring nur dann ein magnetischer Fluss fließen kann, wenn dessen Größe ein ganzzahliges Vielfaches des Flussquants $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$ ist. Durch Änderung des äußeren Magnetfeldes wird ein elektrischer Kreisstrom angeregt, der den magnetischen Fluss im Ring genau auf das nächstgelegene Vielfache des Flussquants erhöht bzw. verringert. Allerdings können magnetfeldabhängige Änderungen des Stroms in einem einfachen supraleitenden Ring nur schwer detektiert werden. Daher nutzt man den Josephson-Effekt, wodurch eine messbare elektrische Spannung im SQUID abfällt. Die Spannung ist abhängig vom angelegten Gleichstrom sowie von den Kompensationsströmen, die aufgrund der Flussquantifizierung im Ring fließen. Durch Änderung des äußeren Magnetfeldes wird somit eine Änderung des fließenden Stroms und damit verbunden der elektrischen Spannung im supraleitenden Ring hervorgerufen. Im SQUID resultiert dabei eine periodische, näherungsweise sinusförmige Fluss-Spannungs-Kennlinie, deren Periode genau einem magnetischen Flussquantums entspricht.

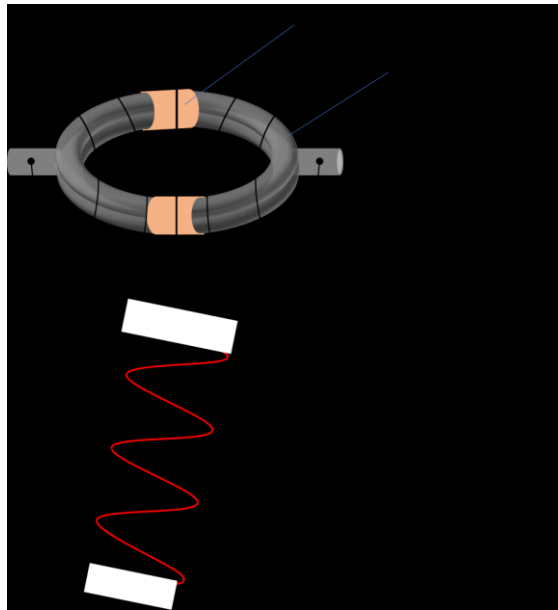


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der SQUID-Messung.

3.1 Stand der Literatur

Experimentell wurden unterschiedliche Systeme auf ihre thermoelektrische Güte analysiert und optimiert. Dabei handelte es sich vor allem um Telluride, Silicide, Skutterudite, Clathrate, Heusler- und Halbheusler-Verbindungen sowie intermetallische Phasen. Die wichtigsten Vertreter der einzelnen Systeme bzw. die Verbindungen mit den höchsten ZT-Werten sowie allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten wurden in mehreren Übersichtsartikeln Anfang des 21. Jahrhunderts zusammengefasst.^[4-5,49-51]

Neben der Nanostrukturierung wurden in diesen Arbeiten weitere wichtige Erkenntnisse zur Optimierung der thermoelektrischen Güte gewonnen. Es ist möglich, die Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern durch Dotierung bzw. Substitution zu ändern und somit den ZT-Wert zu verbessern. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 14 graphisch anhand des Beispiels von Bi_2Te_3 gezeigt.^[49,52] Die gezeigten Trends sind auf nahezu alle Halbleitermaterialien übertragbar.

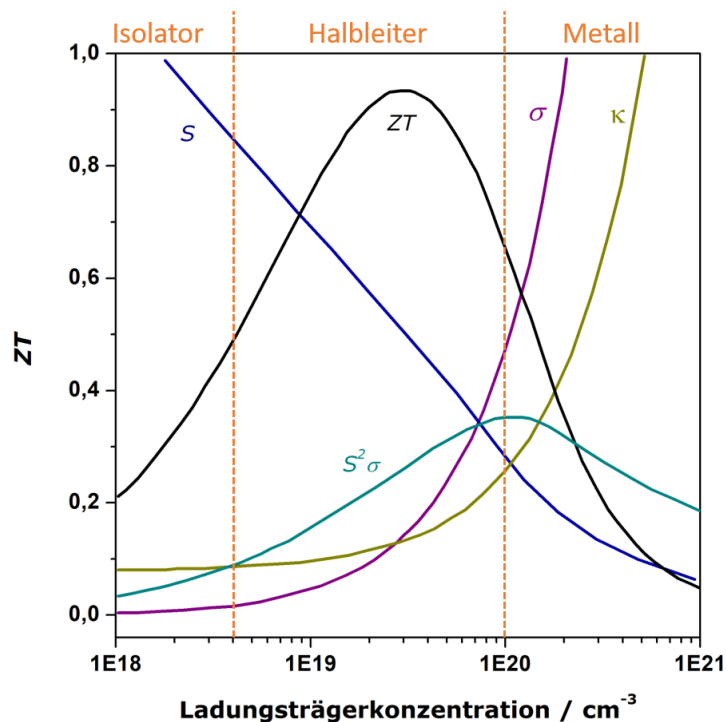


Abbildung 14: Abhängigkeit des ZT-Wertes eines Halbleiters in Abhängigkeit zur Ladungsträgerkonzentration.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der thermoelektrisch aktiven Materialien. Dies kann ebenfalls mithilfe von Nanostrukturierung erreicht werden.^[50,53] Allerdings ist dieser Weg nicht für Materialien für Hochtemperaturanwendungen geeignet. Außerdem ist es möglich, Dotierungen mit schweren Elementen durchzuführen, an denen die Phononen im Kristallgitter gestreut werden.^[49] Diese Optimierung ist Teil des grundlegenden Forschungskonzeptes, das als „*phonon-glass/electron-crystal approach*“ bezeichnet wird.^[54] Hierbei handelt es sich um die gezielte Entwicklung bzw. Suche von Verbindungsklassen mit komplexen Kristallstrukturen, beispielsweise gefüllte Skutterudite, deren Phononen glasartige und deren Elektronen kristalline Eigenschaften aufweisen.^[55]

Abbildung 15 fasst die bis heute wichtigsten Materialien in Bezug auf ihre thermoelektrische Güte zusammen.^[8]

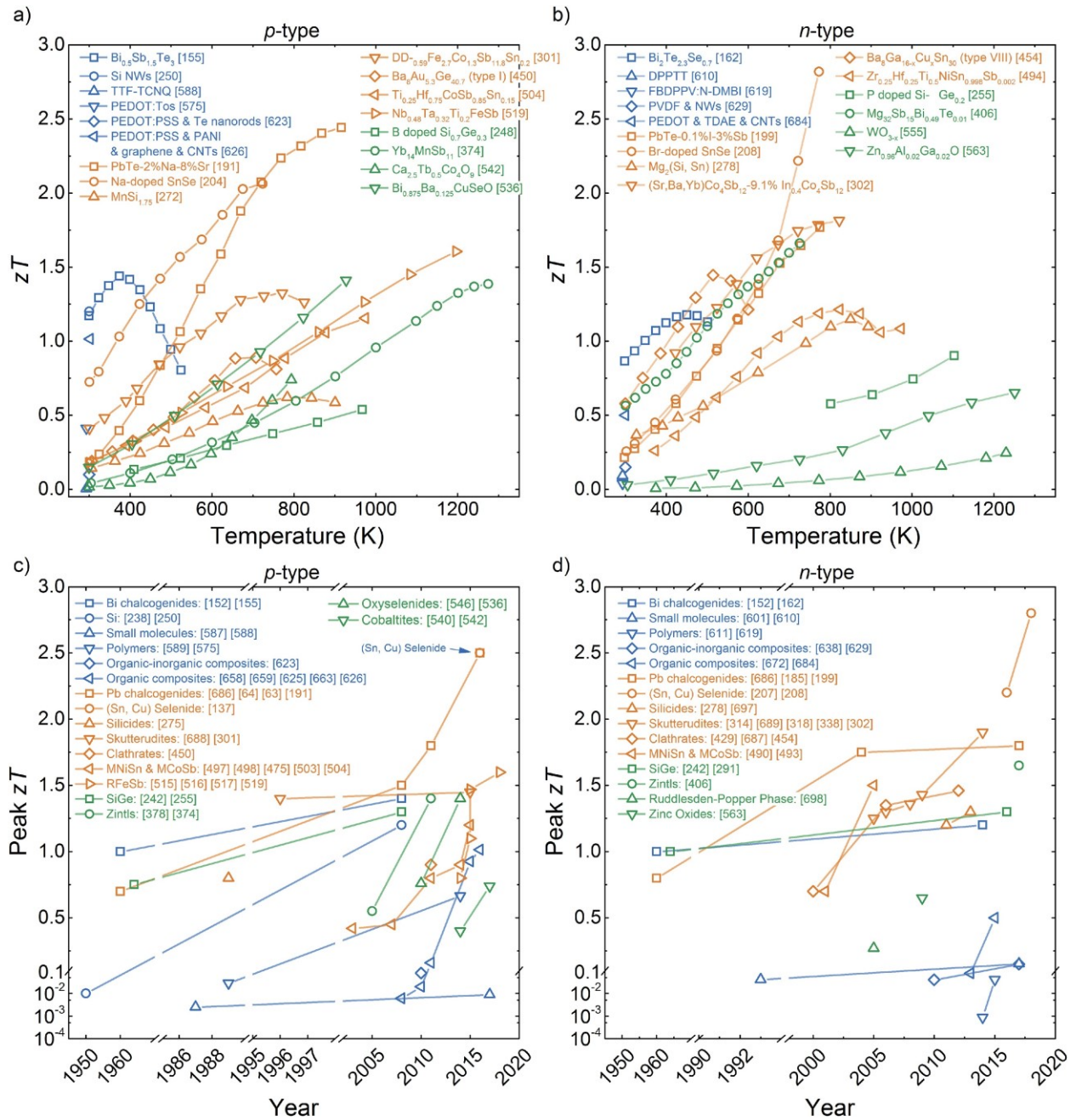


Abbildung 15: ZT-Werte einiger thermoelektrisch interessanter Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur (oben) und des Jahres der Veröffentlichung (unten). Links: p-Typ-Thermoelektrika, rechts: n-Typ-Thermoelektrika. (Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier verwendet, Copyright 2019).^[8]

Es ist deutlich zu erkennen, dass es möglich war, die thermoelektrische Güte einiger Materialien auf ZT-Werte über 1,5 zu verbessern. Dies gilt allerdings ausschließlich für Substanzen, die bis etwa 800 °C thermoelektrisch aktiv und thermisch stabil sind. Bei höheren Temperaturen sind weitaus weniger Materialien bekannt, die diese Voraussetzungen erfüllen. Hierbei ist die Zintl-Phase

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, die ein p -Typ-Halbleiter darstellt, sowie $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, welches abhängig von x , n - oder p -leitende Eigenschaften aufweist, zu nennen.^[56-57] Beide Verbindungen sind im Hinblick auf die eingesetzten Elemente bezüglich der Toxizität, dem Preis und der Verfügbarkeit als kritisch einzustufen. Daher bietet der Hochtemperaturbereich ideale Voraussetzungen für die Untersuchung neuer Materialien. Metallboride und -boridcarbide sind potentielle und sehr interessante Materialklassen für die Thermoelektrik, da sie sowohl hohe thermische Stabilitäten, komplexe Strukturen als auch interessante physikalische Eigenschaften wie Halbleitung aufweisen können.^[25,58] In der Literatur sind relativ wenige Arbeiten zur thermoelektrischen Charakterisierung von Boriden zu finden. Dies liegt daran, dass metallreiche Boride bzw. Boridcarbide oftmals metallische Eigenschaften aufweisen und diese für thermoelektrische Anwendungen ungeeignet sind.^[59] Borreiche Boride zeigen oftmals halbleitende Eigenschaften, allerdings sind die resultierenden ZT -Werte aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeiten gering.^[60-65]

Borcarbid ist das am besten untersuchte System im Bereich der borreichen Materialien und weist vielversprechende thermoelektrische Eigenschaften auf.^[66-70] Es besitzt eine weite Phasenbreite mit der Zusammensetzung B_xC mit $x = 4 - 9$. Borcarbid der Zusammensetzung B_4C besitzt dabei die höchste thermoelektrische Güte mit einem ZT -Wert von ca. 1,5 bei 1000 °C.^[71] Die Borcarbide unterschiedlicher Zusammensetzungen weisen alle positive Seebeck-Koeffizienten und somit p -Typ Halbleitung auf. Weiterhin ist es durch Dotierungen nicht möglich, einen Übergang zur n -Typ-Halbleitung zu bewirken.^[69]

Als potentielle n -Typ-Halbleiter wurden von MORI diverse borreiche Metallboride und -Carbaboride bzw. -Carbaboridnitride thermoelektrisch untersucht. Als Beispiele sind hierbei Systeme wie MB_{66} ($M = \text{Y}, \text{Sm}$), die Einlagerungsverbindung von Zr in β -rhomboedrischem Bor, SEB_{17}CN , $\text{SEB}_{22}\text{C}_2\text{N}$, $\text{SEB}_{28,5}\text{C}_4$ ($\text{SE} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) sowie MAlB_{14} ($M = \text{Y}$) zu nennen. In all diesen Verbindungen ist es möglich über den Besetzungsfaktor der Metallatom-Positionen n - oder p -Typ-Halbleitung und somit die thermoelektrischen Eigenschaften einzustellen. Die resultierende thermoelektrische Güte der Verbindungen ist allerdings gering.^[60,64-65,72-73]

TAKEDA et al. untersuchte ebenfalls borreiche Systeme wie MgAlB_{14} oder die Einlagerungsverbindung von Mg in β -rhomboedrischem Bor thermoelektrisch. Diese Verbindungen weisen ähnliche thermoelektrische Eigenschaften, zum Beispiel hohe Seebeck-Koeffizienten, wie β -rhomboedrisches Bor auf. Aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeiten ist die resultierende thermoelektrische Güte gering.^[63]

Hexaboride weisen gute thermoelektrische Eigenschaften auf.^[63,74-75] Hier sind die beiden n -Typ-Halbleiter CaB_6 mit einem ZT -Wert von 0,3^[75] und EuB_6 von 0,5^[76] bei 1000 °C zu nennen. Beide

Verbindungen wurden bezüglich der Ladungsträgerkonzentration noch nicht optimiert und das Maximum des ZT -Werts ist bei 1000 °C noch nicht erreicht.

3.2 Calciumboridcarbide der Zusammensetzung CaB_2C_y

3.2.1 Stand der Literatur

Calciumboridcarbide stellen aufgrund ihrer schichtartig aufgebauten Strukturen, bestehend aus Calciumatom- und B/C-Schichten, eine sehr interessante ternäre Verbindungsklasse dar. Im Ca-B-C-System der allgemeinen Zusammensetzung CaB_2C_y sind bisher drei verschiedene Phasen ($y = 2, 4, 6$) bekannt.

CaB_2C_2 wurde erstmals im Jahr 1978 von BREANT synthetisiert und der LaB_2C_2 -Strukturfamilie zugeordnet.^[77] Diese weist als charakteristisches Merkmal regelmäßig geordnete B/C-Schichten, bestehend aus kondensierten Vier- und Achtringen, auf. Generell sind zwei unterschiedliche Anordnungen der Bor- und Kohlenstoffatome innerhalb dieser Schichten möglich. Die beiden Varianten (a) und (b) sind in Abbildung 16 gezeigt. 1986 wurde von BURDETT, CANADELL und HUGHBANKS theoretisch der Zusammenhang dieser beiden Symmetrien und der elektronischen Stabilität von CaB_2C_2 beschrieben.^[78] Dabei wurde berechnet, dass CaB_2C_2 in der Variante (b) vorliegen und halbleitende Eigenschaften aufweisen sollte. LaB_2C_2 liegt dagegen in Variante (a) vor und zeigt metallisches Verhalten.^[76,79]

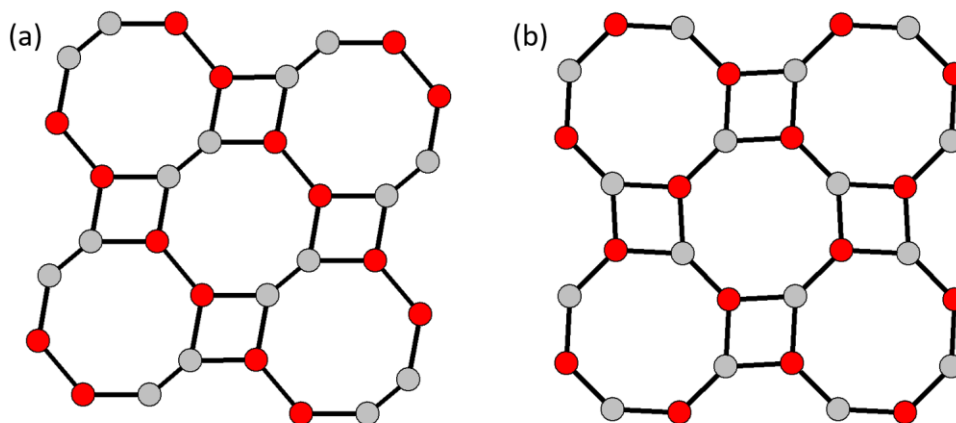


Abbildung 16: Mögliche Anordnung der Bor- (rot) und Kohlenstoffatome (grau) innerhalb einer Schicht der LaB_2C_2 -Strukturfamilie.

Die theoretischen Vorhersagen zu CaB_2C_2 konnten allerdings erst 1999 von ALBERT und SCHMITT experimentell bestätigt werden.^[80] Diese stellten CaB_2C_2 in Form kristalliner, rotbräunlicher sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Pulver her. Hierzu wurden die Elemente stöchiometrisch in geschlossenen, vorborierten Tantaltiegeln 48 h bei 1050 °C umgesetzt. Schließlich wurde mithilfe

von Energieelektronenverlustspektroskopie die Kristallstruktur, die in Abbildung 17 gezeigt ist, endgültig gelöst.^[81] CaB_2C_2 kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140) mit den Gitterparametern $a = 5,3733 \text{ \AA}$, $b = 5,3733 \text{ \AA}$ und $c = 7,4155 \text{ \AA}$.

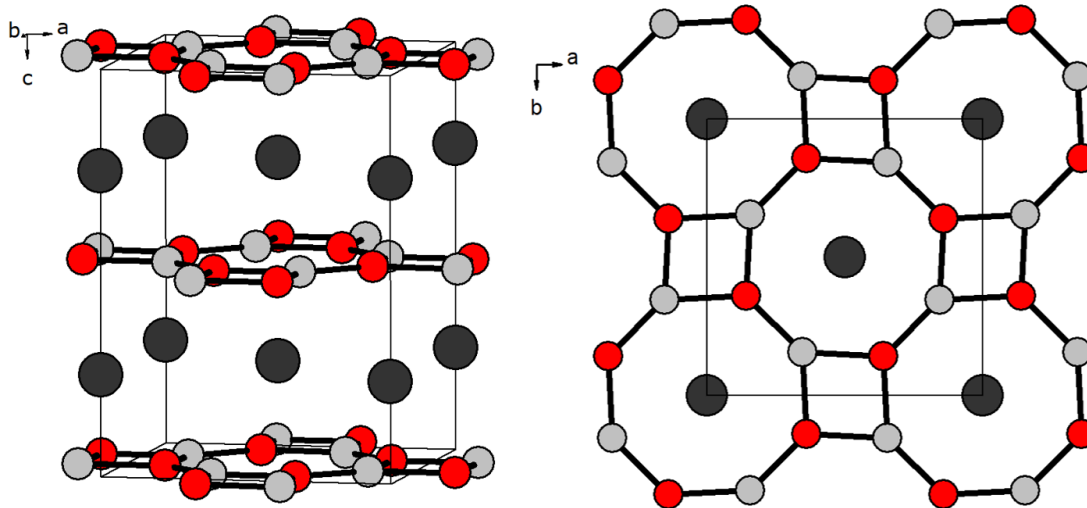
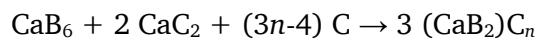


Abbildung 17: Kristallstruktur von CaB_2C_2 mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der b -Achse, rechts: Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und dunkelgrau: Calcium-Atome.^[80]

Zu den physikalischen Eigenschaften von CaB_2C_2 gibt es in der Literatur zum Teil widersprüchliche Aussagen. So wurde von KURAMOTO et al. Hochtemperatur-Ferromagnetismus in CaB_2C_2 gefunden,^[82] wobei MORI et al. diese Publikation kurze Zeit später widerlegte und diamagnetische Eigenschaften von CaB_2C_2 zeigte.^[83] ALBERT und SCHMITT bestätigten mit temperaturabhängigen Widerstandsmessungen am Pulver und den hieraus resultierenden halbleitenden Eigenschaften von CaB_2C_2 die Berechnungen von BURDETT, CANADELL und HUGHBANKS.^[78,80] Allerdings wurde 2006 erneut die elektronische Struktur von CaB_2C_2 von ERIKSSON et al. berechnet, wonach es eine Überlappung des Leitungs- und Valenzbandes am Fermi-Niveau geben sollte und CaB_2C_2 somit keine Bandlücke aufweisen sollte.^[84] Ein Grund für die kontroversen Aussagen könnte an der Schwierigkeit der Synthese von phasenreinem Volumenmaterial liegen.^[76] Die thermoelektrischen Eigenschaften wurden noch nicht bestimmt und sind aufgrund dieser Kontroverse von großem Interesse.

Im Gegensatz zu CaB_2C_2 kristallisieren die beiden anderen bekannten Calciumboridcarbide $\text{CaB}_2\text{C}_\gamma$ ($\gamma = 4, 6$) im hexagonalen Kristallsystem und bilden Graphit-ähnliche B/C-Schichten, wobei die Bor- bzw. Kohlenstoff-Atome statistisch innerhalb der Schichten verteilt sind. Zu CaB_2C_4 erschien

erstmalig 2007 eine Arbeit von FANG und HALET et al., in welcher die elektronische Stabilität verschiedener B/C-Anordnungen innerhalb der sechs-Ringe sowie unterschiedlicher Raumgruppen berechnet wurde.^[85] Beide Phasen wurden erstmalig 2007 von WÖRLE, WIDMER und NESPER synthetisiert und die Kristallstrukturen basierend auf Pulverdaten gelöst.^[86-87] Die Autoren setzten Calciumhexaborid, Calciumcarbid und Kohlenstoff in geschlossenen Niobtiegeln gemäß folgender Reaktionsgleichung um:



Dabei wurden CaB_2C_4 60 h auf 1400 °C sowie CaB_2C_6 48 h auf 1500 °C erhitzt. Beide Phasen konnten allerdings nicht phasenrein erhalten werden. Es lagen zusätzlich Reflexe von CaB_6 , CaB_2C_2 und Graphit in den Röntgenpulverdiffraktogrammen vor.^[86-87]

CaB_2C_4 kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 4,5597 \text{ \AA}$ und $c = 4,4020 \text{ \AA}$. Es wurde eine Unterbesetzung auf der Calciumatom-Position festgestellt, sodass sich formal eine Summenformel von $\text{Ca}_{0,92}\text{B}_2\text{C}_4$ ergibt.^[87]

Die Kristallstruktur von CaB_2C_4 ist in Abbildung 18 gezeigt.

CaB_2C_6 kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P6/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 2,58390 \text{ \AA}$ und $c = 4,43597 \text{ \AA}$. Auch in dieser Kristallstruktur, die in Abbildung 19 gezeigt ist, liegt eine leichte Unterbesetzung der Calciumatom-Position vor. Hieraus ergibt sich formal eine Summenformel von $\text{Ca}_{0,96}\text{B}_2\text{C}_6$.^[87]

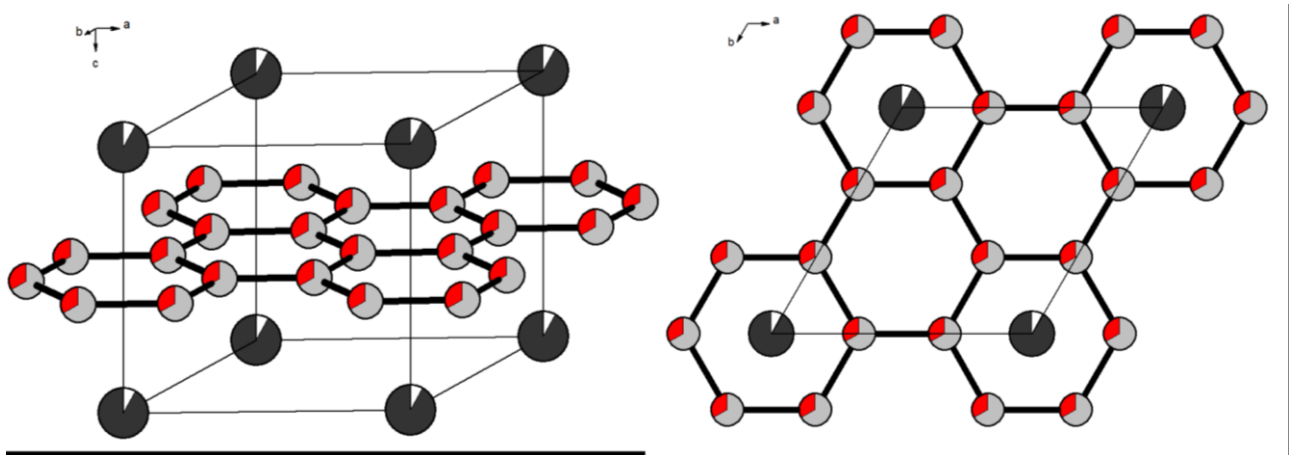


Abbildung 18: Kristallstruktur von CaB_2C_4 mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der b -Achse, rechts: Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und dunkelgrau: Calciumatome.^[87]

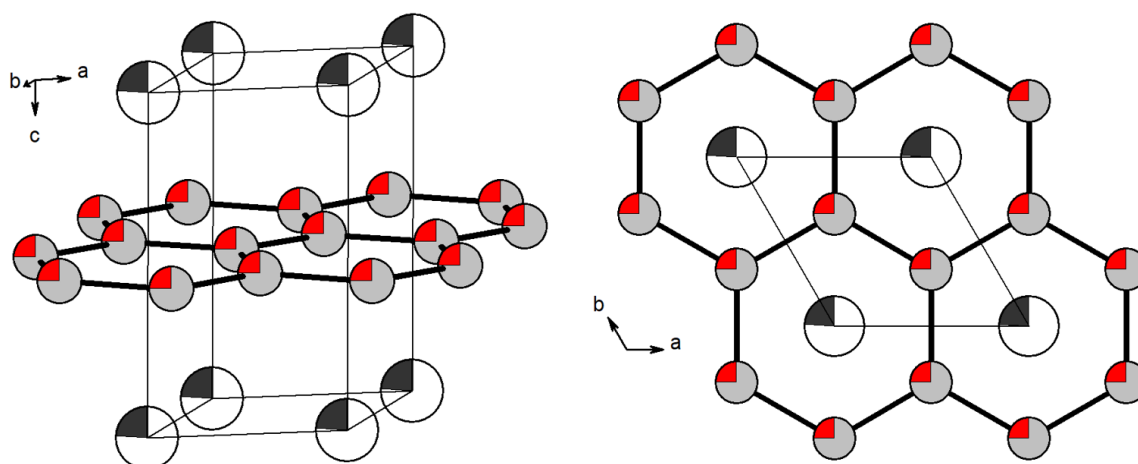


Abbildung 19: Kristallstruktur von CaB_2C_6 mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der b -Achse, rechts: Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und dunkelgrau: Calciumatome.^[87]

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Calciumboridcarbide $\text{CaB}_2\text{C}_\gamma$ ($\gamma = 4, 6$) sind nur wenige physikalischen Eigenschaften an ihnen untersucht worden. Für CaB_2C_6 wurden elektrische Leitfähigkeitsmessungen an gepresstem Pulver durchgeführt. Hierbei wurde halbleitendes Verhalten zwischen 75 K und 300 K beobachtet und eine sehr kleine Bandlücke bestimmt.^[87] Außerdem wurden an beiden Phasen magnetische Messungen durchgeführt. Diese zeigten für beide Phasen diamagnetisches Verhalten bis unter 10 K, bei noch tieferen Temperaturen wurden magnetische Übergänge beobachtet, die auf Nebenphasen bzw. Verunreinigungen zurückgeführt wurden.^[86]

3.2.2 Hochtemperatur-Synthese der Calciumboridcarbide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Calciumboridcarbide ausschließlich im Hochfrequenz-Induktionsofen synthetisiert. Als Ausgangsmaterialien dienten hierbei die Elemente bzw. CaH_2 . In Tabelle 2 sind Informationen zu den verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 2: Chemikalien zur Synthese der Calciumboridcarbide.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Ca	Smart Elements	Stücke	99,5	Ca
CaH_2	Sigma Aldrich	Pulver	95	CaH_2
B (amorph)	Smart Elements	Pulver (2 Mikron)	99,9	B (am., SE)
B (amorph)	Pavezyum Kimya San	Pulver (<250 nm)	98,5	B (am., PKS)
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
C	Merck	Pulver	99,9995	C

In der Arbeit von Gürsoy wurde die Synthese von CaB_2C_2 in vorborierten Tantaliegeln durchgeführt.^[76] Hierbei traten in den Produkten oftmals Tantalboride als Verunreinigungen auf. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene andere Tiegelkombinationen verwendet, um die Verunreinigung durch Tantal zu vermeiden. Zum einen wurden offene Varianten wie Glaskohlenstofftiegel oder Bornitrid-Tiegel in Glaskohlenstoffiegeln verwendet und zum anderen wurden Synthesen in gasdicht verschlossenen Tantaliegeln mit Bornitrid-Innentiegeln durchgeführt. Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Calcium bzw. Calciumhydrid sowie der Calciumboridcarbide wurden alle Vorbereitungs-, Synthese- und Nachbereitungsschritte unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die pulverförmigen Edukte wurden, wenn nicht explizit darauf hingewiesen, in einer Reibschale homogenisiert, zusammen mit den Calciumstücken in die jeweiligen Tiegelkombination überführt und möglichst unter Luftausschluss in den Hochfrequenz-Induktionsofen transferiert. Bei allen Umsetzungen zu Calciumboridcarbiden wurde eine konstante Heizrate von 0,5 A/3 min bis zu bestimmten Temperaturplateaus verwendet. Nach Beendigung der thermischen Behandlung wurden die Proben durch Ausschalten des Generators abgeschreckt. Abschließend wurden die Reaktionsgefäße wieder in den Handschuhkasten überführt, die erhaltenen Produkte zu feinem Pulver verrieben und Kapillaren zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung befüllt.

Neben den Reaktionsbedingungen, die für die einzelnen Phasen separat diskutiert werden, wurden die molaren Einwaageverhältnisse variiert. Diese sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es ist anzumerken, dass die Ansatzgröße so gewählt wurde, dass die erwartete Produktmenge ausreichte, um folgende Schritte wie röntgendiffraktometrische Untersuchungen sowie die Verdichtung für die Bestimmung der thermoelektrischen Güte durchführen zu können.

Tabelle 3: Einwaagen und molare Mengenverhältnisse für die Synthesen der Calciumboridcarbide.

Zielverbindung	Einwaage- Bezeichnung	Einwaageverhältnis Ca : B : C	m(Ca) / g	m(B) / g	m(C) / g
CaB₂C₂	3_1	1 : 2 : 2	0,2338	0,1261	0,1401
	3_2	1 : 1,8 : 1,8	0,2200	0,1069	0,1187
	36_6	1,05 : 2 : 2	0,2063*	0,1009	0,1121
CaB₂C₄	21_1	1 : 2 : 4	0,1826	0,0985	0,2189
	21_2	1,5 : 2 : 4	0,2739	0,0985	0,2189
	21_3	1,1 : 2 : 4	0,2009	0,0985	0,2189
	36_1	1 : 2 : 4	0,1534*	0,0788	0,1751
	36_3	1 : 1,9 : 4,1	0,1534*	0,0749	0,1795
	36_5	1,05 : 2 : 4	0,1611*	0,0788	0,1751
CaB₂C₆	21_4	1 : 2 : 6	0,1826	0,0985	0,3283
	36_2	1 : 2 : 6	0,1259*	0,0647	0,2155
	36_4	1 : 1,75 : 6,25	0,1343*	0,0603	0,2394

*bezogen auf CaH₂

3.2.3 CaB₂C₂

3.2.3.1 Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von CaB₂C₂

Bei ersten Versuchen zu CaB₂C₂ kristallisierte sich heraus, dass die Durchmischung der Ausgangsstoffe einen sehr großen Einfluss auf die Produktbildung besitzt. Bei geringer Durchmischung bzw. der Verwendung von großen Calciumstücken wurde neben CaB₂C₂ viel CaB₆ erhalten. Mit dem Einsatz von kleineren Calciumstücken, die besser in der Eduktmischung verteilt werden konnten, sowie einem leichten Überschuss an Calcium konnte der Anteil an CaB₆-Nebenphase im Produkt verringert werden. Nach Homogenisierung des Bor- und Graphit-Pulvers in der Kugelmühle konnte schließlich nahezu phasenreines CaB₂C₂ erhalten werden. Die erfolgreiche Synthese konnte sowohl im offenen als auch geschlossenen Tiegel durchgeführt und reproduziert werden. Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von CaB₂C₂ sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Produkte lagen als rotbraune, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver vor.

Unter Verwendung von CaH₂-Pulver als Calciumquelle konnte eine noch bessere Durchmischung der Edukte erzielt werden und es war prinzipiell möglich, CaB₂C₂ als Hauptphase zu erhalten. Weitere Syntheseoptimierungen wurden allerdings für den Einsatz von CaH₂ als Edukt nicht durchgeführt. Es ist anzumerken, dass CaH₂ während der Synthese zerfällt und der entstehende Wasserstoff auch durch den geschlossenen Tantaliegel entweichen kann.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die Synthese von CaB_2C_2 .

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	Tiegelkombination	T_1 / °C	t_1 / h	T_2 / °C	t_2 / h
AR251	3_2	Ca, B (am., SE), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1750	2	-	-
AR252	3_2	Ca, B (am., SE), C	BN-Tiegel in Glaskohlenstoff	900	1	1400	6
AR253	3_2	Ca, B (am., SE), C	BN-Tiegel in Glaskohlenstoff	900	1	1400	6
AR254	3_2	Ca, B (am., SE), C*	BN-Tiegel in Glaskohlenstoff	900	1	1400	5
AR255	3_2	Ca, B (am., SE), C*	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	900	1	1500	5
AR422	36_6	CaH_2 , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	800	1	1500	2

*B+C in der Kugelmühle homogenisiert

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Produkte analysiert. Eine Rietveld-Anpassung von CaB_2C_2 (AR255) ist in Abbildung 20 gezeigt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Abbildung 21 zeigt zudem die Reproduzierbarkeit der Synthese von CaB_2C_2 . CaB_2C_2 lag in den Produkten jeweils als Hauptphase vor, als Nebenphase mit 5 – 10 % Anteil war CaB_6 zugegen.

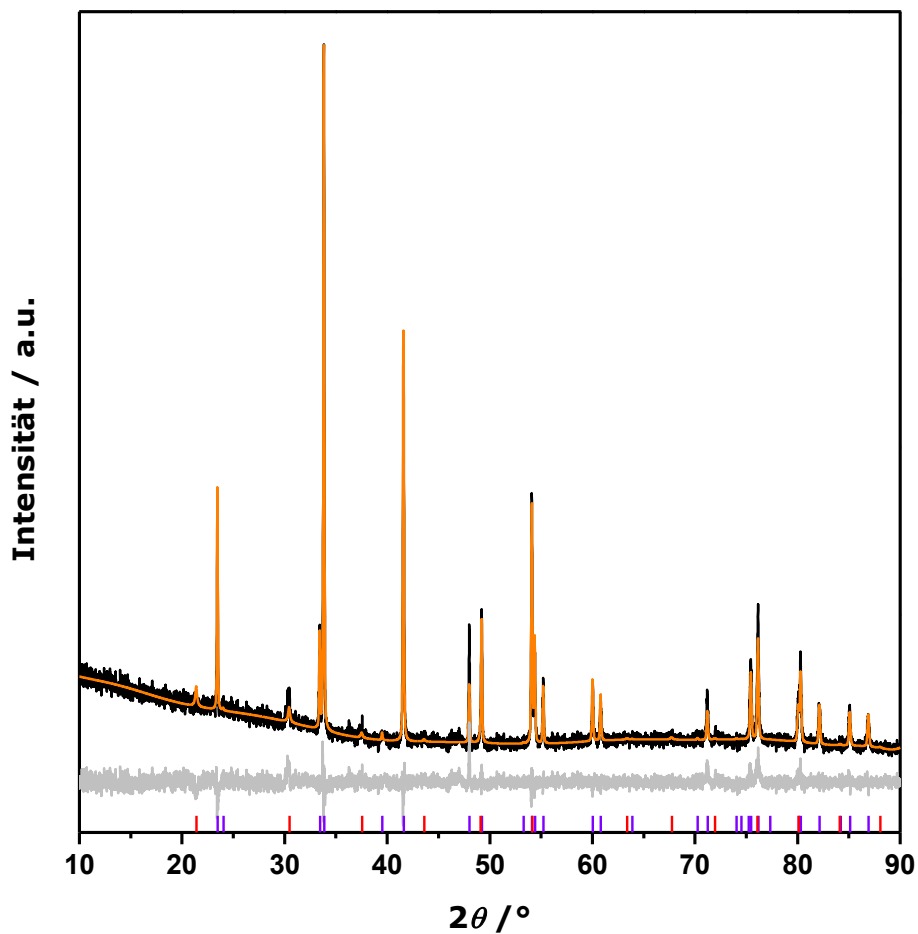


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_2 (AR255); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[80,88] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: CaB_2C_2 , rot: CaB_6 .

Tabelle 5: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von CaB_2C_2 (AR255).

Summenformel	CaB_2C_2	CaB_2C_2 (Lit.) ^[80]	CaB_6	CaB_6 (Lit.) ^[88]
Phasenanteil / Gew.-%	98,1(2)	-	1,9(2)	-
Raumgruppe	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	212,01(1)	214,1	71,27(5)	71,22
Gitterparameter / \AA	$a = 5,3537(4)$ $c = 7,3969(8)$	$a = 5,3733(1)$ $c = 7,4155(2)$	$a = 4,1461(1)$	$a = 4,145(1)$
Nullpunktsverschiebung / $^\circ 2\theta$	0,0325(8)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	16			
Anzahl verfeinerter Parameter	37			
R_{exp}	7,46			
R_{wp}	7,62			
R_{p}	5,78			
GOF	1,02			

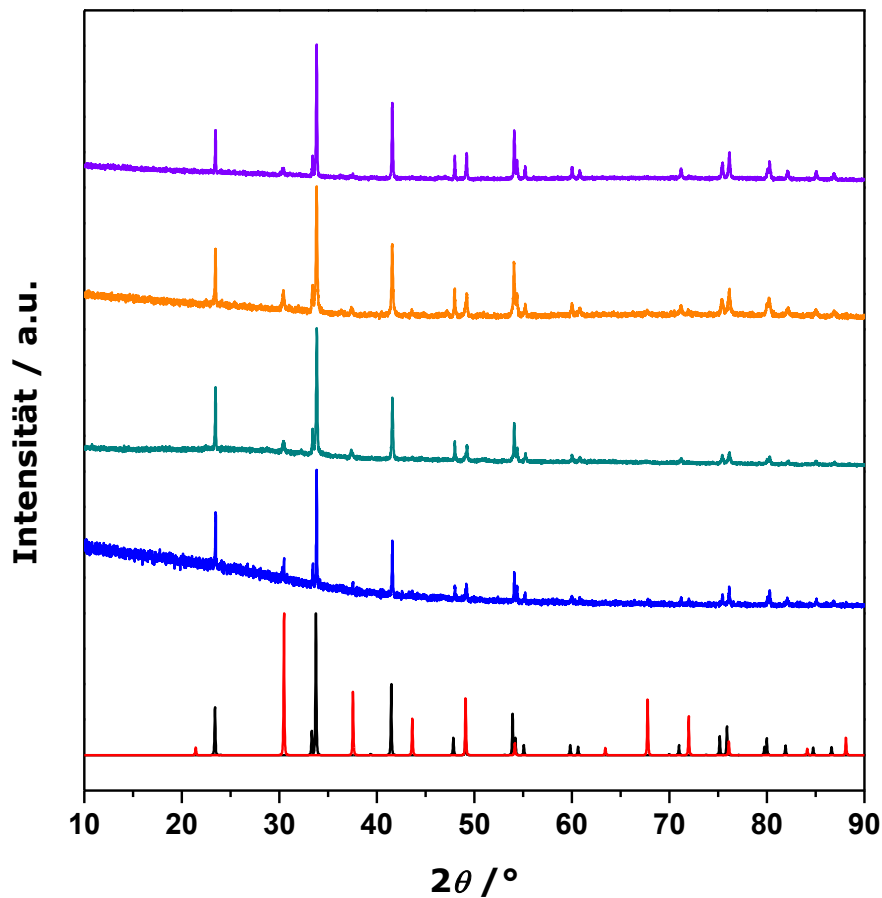


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_2 (blau: AR251, cyan: AR252, orange: AR254, violett: AR255) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_2 [80] (schwarz) und CaB_6 [88] (rot).

3.2.3.2 Verdichtung von CaB_2C_2

Nach der erfolgreichen Synthese von CaB_2C_2 wurde das pulverförmige Volumenmaterial in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen verdichtet. Hierzu wurden die verwendeten Graphit-Matrizen zunächst im Vakuum bei 200 °C über Nacht ausgeheizt, um anhaftendes Wasser zu entfernen. Anschließend wurden die Graphit-Matrizen im Handschuhkasten befüllt und unter Argon in einem Schlenk-Gefäß zur SPS-Anlage transferiert. Der Einbau der Matrize in die SPS-Anlage erfolgte zügig unter Luft und der Pressvorgang im kontinuierlichen Vakuum. In Abbildung 22 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs von CaB_2C_2 graphisch gezeigt.

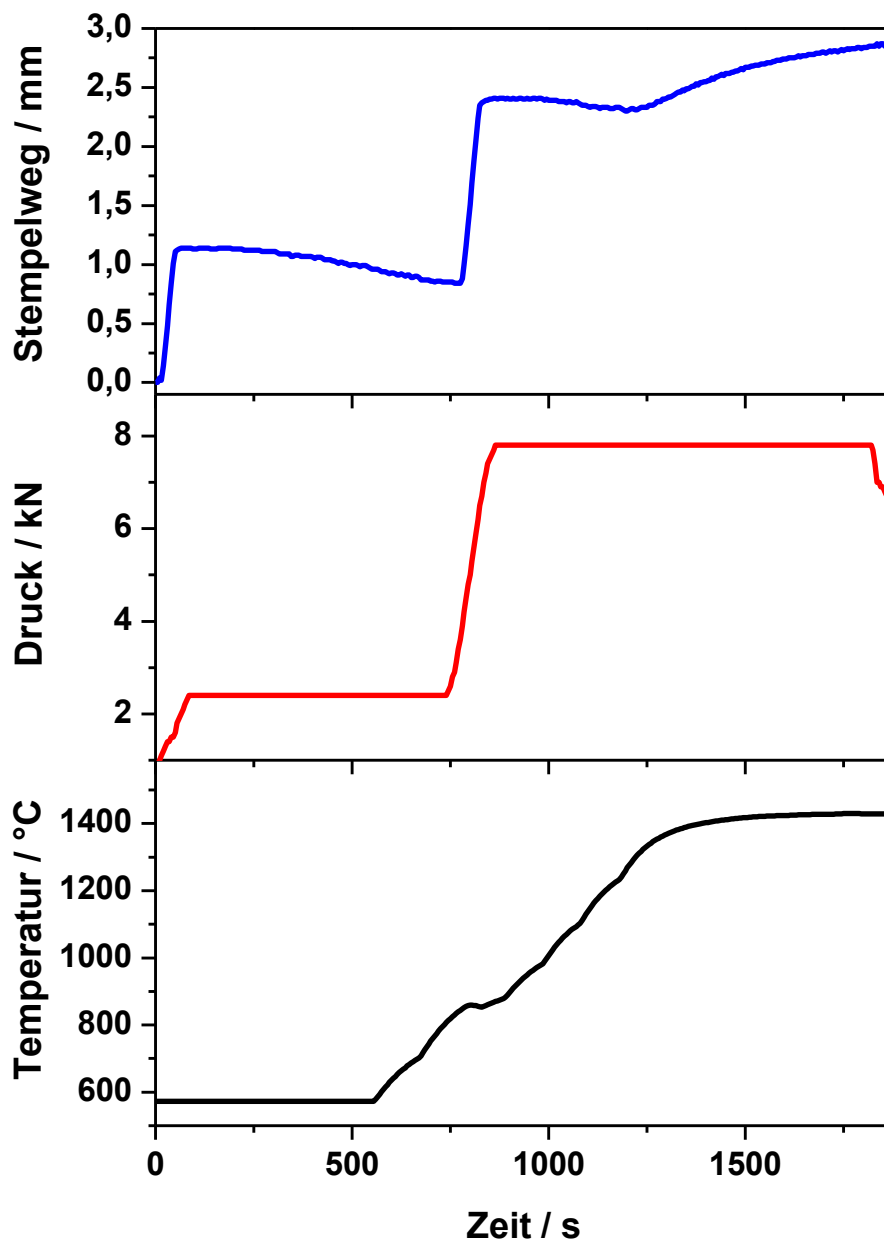


Abbildung 22: Pressvorgang für CaB_2C_2 ; blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

Das Pressprogramm wurde mit einem Anfangsdruck von 30 MPa, entspricht einer Kraft von 2,4 kN, bei Raumtemperatur gestartet. Anschließend wurde die Leistung der SPS-Anlage manuell alle drei Minuten um 5 % erhöht. Bei ca. 900 °C wurde der Druck auf 100 MPa, entspricht einer Kraft von 7,8 kN, erhöht. Anschließend wurde die Leistung so lange weiter erhöht (5 %/3 min), bis der Stempelweg mit steigender Temperatur größer wurde. Dabei ist anzumerken, dass ein sinkender Stempelweg für die thermische Ausdehnung des Pulvers steht. Bei einer gewissen Temperatur, der

sogenannten Sintertemperatur, beginnt das Pulver zu sintern, wodurch der Stempelweg kontinuierlich größer wird. Im Falle von CaB_2C_2 lag die Sintertemperatur bei ca. 1400 °C. Nach Erreichen der Sintertemperatur wurde die Leistung der SPS-Anlage konstant gehalten und die Probe fünf Minuten lang gesintert. Abschließend wurde die SPS-Leistung reduziert, wodurch die maximale Abkühlrate gewährleistet wurde. Zusätzlich wurde zu Beginn des Abkühlprozesses der angelegte Druck auf die Matrice entfernt.

Nach dem Abkühlen der Matrice wurde diese wieder in den Handschuhkasten transferiert. Dort wurde die Probe mithilfe eines Schraubstocks aus dem Presswerkzeug geholt und der Pressling mithilfe einer Diamant-besetzten Schleifplatte von der anhaftenden Graphitfolie befreit. Anschließend wurde der Pressling zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_2 nach dem SPS-Prozess ist in Abbildung 23 gezeigt und bestätigt die Stabilität der Phase.

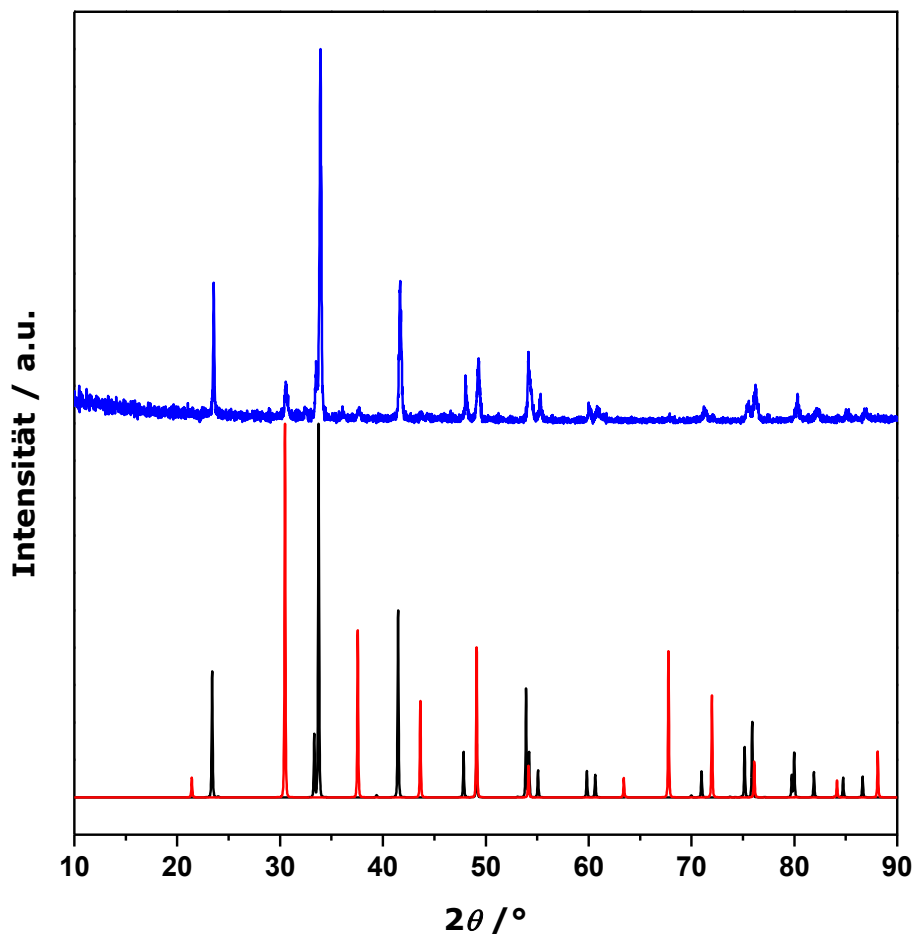


Abbildung 23: Röntgenpulverdiffraktogramm des Presslings von CaB_2C_2 (blau) nach Verdichtung im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_2 ^[80] (schwarz) und CaB_6 ^[88] (rot).

3.2.3.3 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von CaB_2C_2 erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den kompaktierten Proben. Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten gemessen. Die aus den Widerständen berechneten elektrischen Leitfähigkeiten und gemessenen Seebeck-Koeffizienten sind in Abbildung 24 gezeigt. Dabei ist anzumerken, dass zwei Messzyklen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit durchgeführt wurden. Die Eigenschaften wurden beim ersten Messzyklus bis 800 °C und beim zweiten bis 1000 °C gemessen.

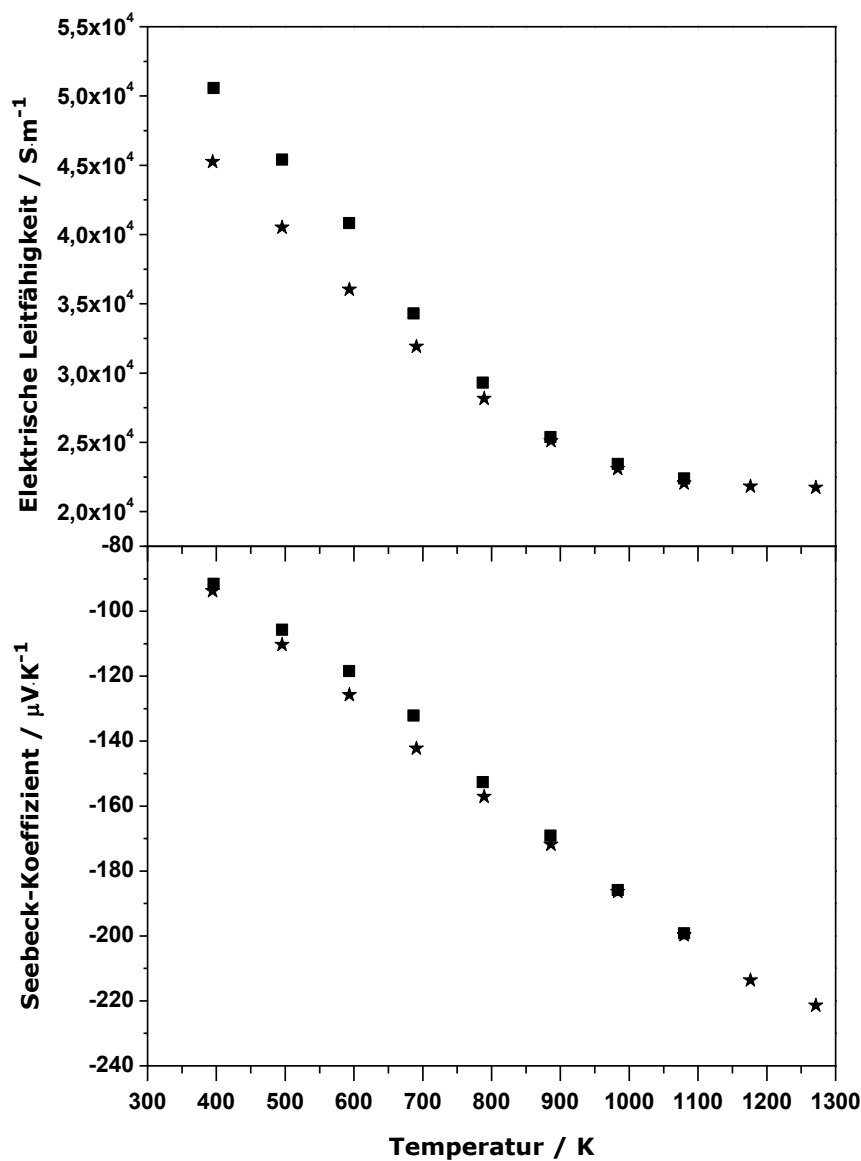


Abbildung 24: Messung der elektrischen Leitfähigkeiten (oben) und der Seebeck-Koeffizienten (unten) von CaB_2C_2 (AR255); Quadrate: erste Messung, Sterne: zweite Messung.

Es ist zu erkennen, dass die Werte bei beiden Messzyklen sehr ähnlich sind, wodurch die Reproduzierbarkeit der Messung an dieser Probe bestätigt werden konnte. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der kompakten Probe von CaB_2C_2 ist typisch für metallisches Verhalten im Bereich zwischen 100 °C und 1000 °C. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ zwischen der von Metallen und von Halbmetallen. Frühere Messungen am Pulver zeigten halbleitende Eigenschaften zwischen -60 °C und -17 °C, allerdings deutet die damals bestimmte kleine Bandlücke von ca. 0,2 eV darauf hin, dass es bei höheren Temperaturen ein Wechsel ins metallische Verhalten geben könnte.^[80] Ein direkter Vergleich der Messungen ist aufgrund der Temperaturunterschiede und der Messmethodik nicht möglich. Im Vergleich zu der verwandten Phase LaB_2C_2 ist die elektrische Leitfähigkeit von CaB_2C_2 ungefähr zwei Dimensionen kleiner und spricht eher für halbmimetallisches Verhalten.^[76]

Die negativen Seebeck-Koeffizienten von CaB_2C_2 identifizieren das Material als *n*-Typ-Leiter. Die ansteigenden Werte von $-90 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ bei 100 °C bis $-220 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ bei 1000 °C liegen zwei Größenordnungen über jenen von LaB_2C_2 und im Bereich von den Erdalkalimetallhexaboriden, die ebenfalls als Halbmetalle beschrieben wurden und sehr interessante thermoelektrische Eigenschaften aufweisen.^[76]

Nach der Messung der elektrischen Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten wurden die Wärmediffusivitäten von CaB_2C_2 mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen, Teile des Presslings wurden zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur Messung der Wärmekapazität mittels DSC verwendet. Hierbei wurde eine Dichte von $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt, die sehr nahe an der kristallographischen Dichte von $2,66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt. Hieraus wird deutlich, dass die Verdichtung des Pulvers (> 99 %) in der SPS sehr gut funktioniert hat. Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurden schließlich die Wärmeleitfähigkeiten von CaB_2C_2 berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften sind in Abbildung 25 gezeigt. Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazitäten von CaB_2C_2 war ein auffälliger Effekt bei ca. 470 °C zu beobachten, der reversibel war. Aufgrund der hohen Intensität des Peaks wurde eine strukturelle Phasenumwandlung vermutet. Zu deren Aufklärung wurde CaB_2C_2 mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie (Kapitel 3.2.3.4) untersucht. Die Wärmeleitfähigkeiten sinken mit steigender Temperatur auf ca. $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ bei 1000 °C und liegen somit im Bereich der keramischen Materialien. Im Vergleich zu den Erdalkalimetallhexaboriden sind sie ungefähr eine Größenordnung geringer.

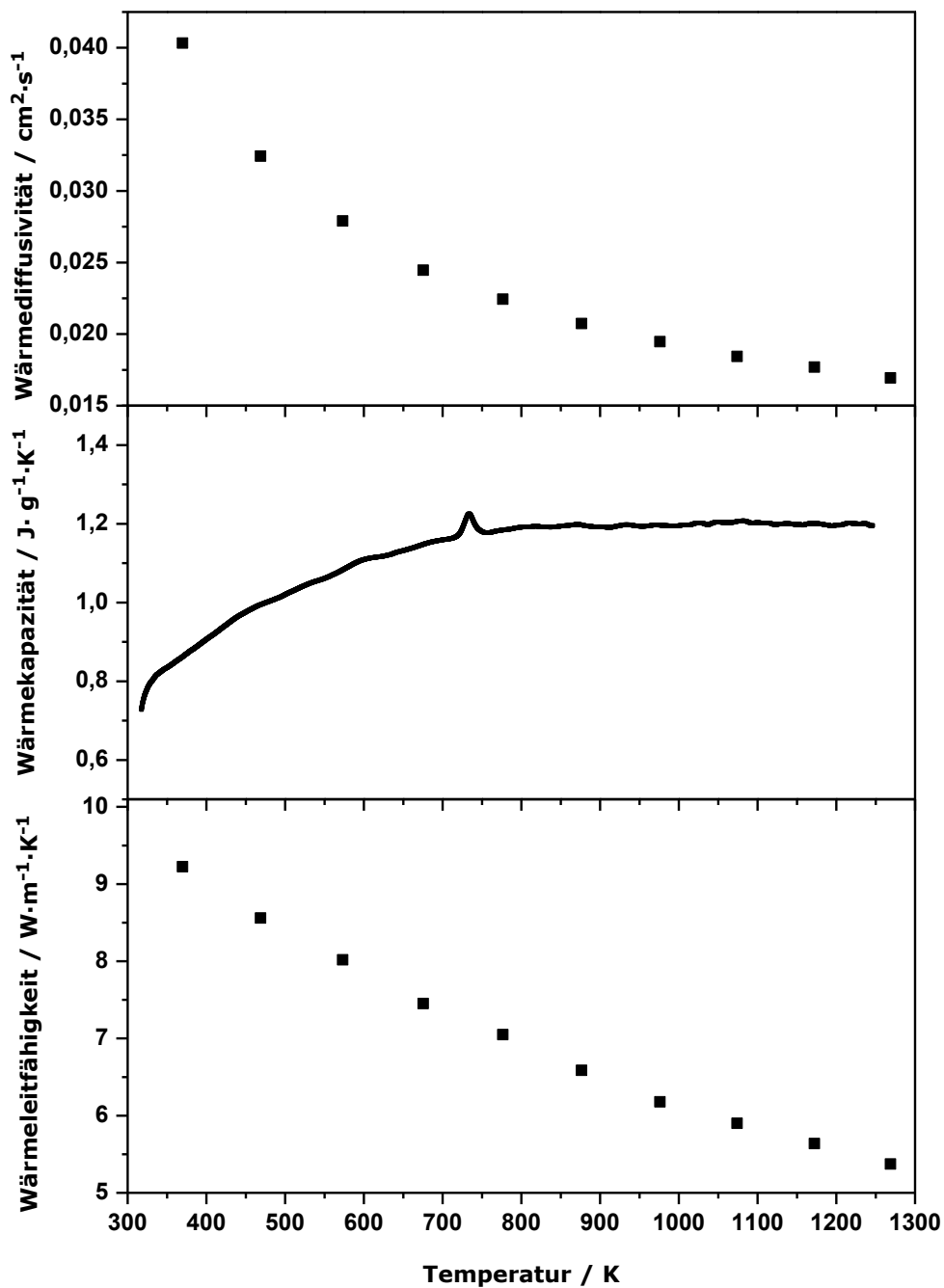


Abbildung 25: Wärmediffusivitäten (oben), spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie daraus berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von CaB_2C_2 (AR255).

Zur Überprüfung der gemessenen Eigenschaften von CaB_2C_2 (AR255) wurde ein zweiter Pressling (AR252) thermoelektrisch charakterisiert. In Abbildung 26 sind die thermoelektrischen Eigenschaften sowie die berechnete thermoelektrische Güte im direkten Vergleich gezeigt.

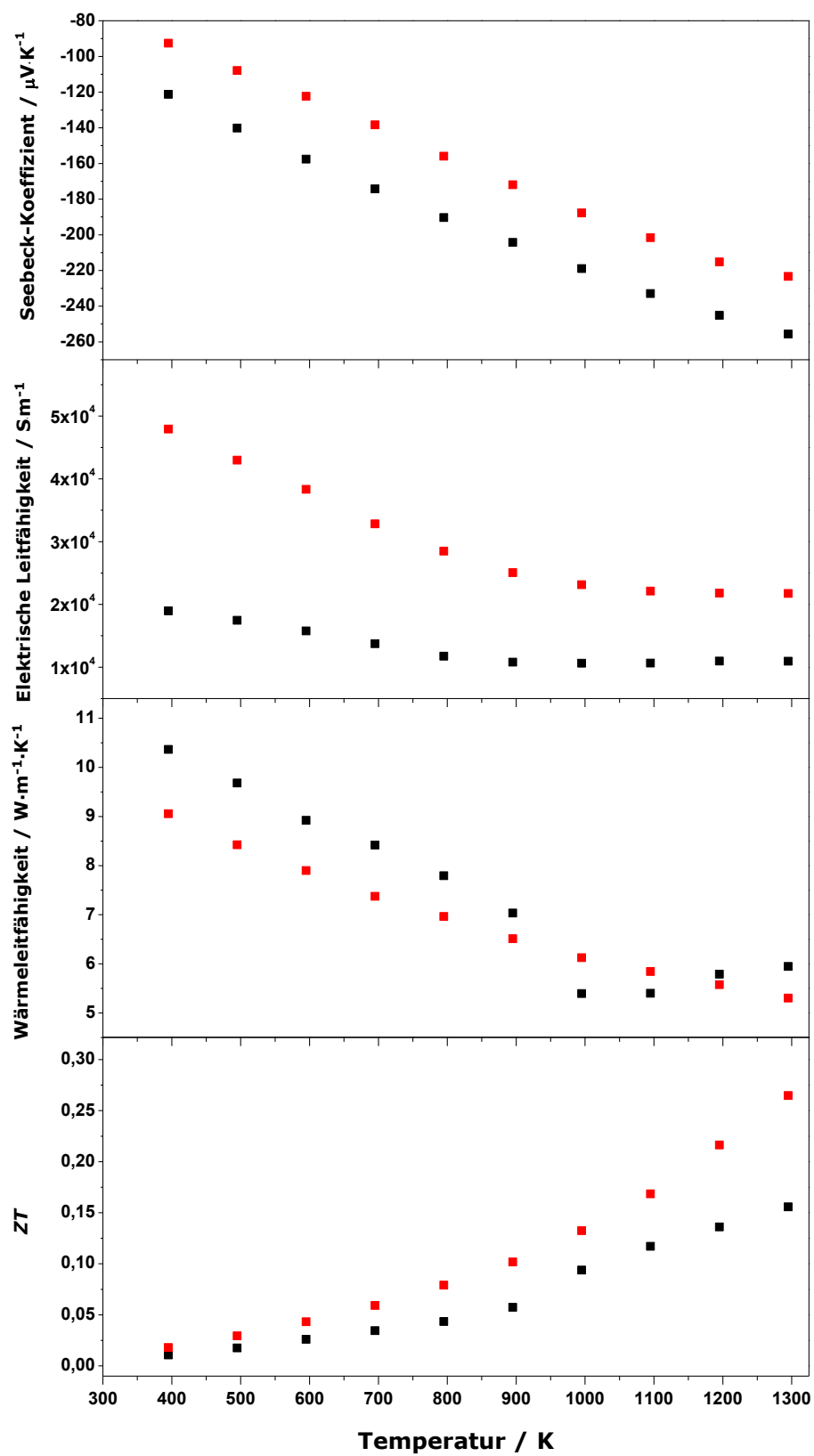


Abbildung 26: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte zweier Proben von CaB_2C_2 ; rot: AR255, schwarz: AR252.

Es ist zu erkennen, dass die thermoelektrischen Eigenschaften der beiden Proben denselben Trend aufweisen und in den gleichen Größenordnungen liegen. Bei Betrachtung der thermoelektrischen Güte fällt allerdings ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Proben auf. Hierbei ist anzumerken, dass schon geringe Unterschiede in den Eigenschaften eines Materials einen erheblichen Einfluss auf die thermoelektrische Güte besitzen. Diese Unterschiede können auf verschiedene Faktoren, wie Verunreinigungen, unterschiedliche Verdichtung oder Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

Grundsätzlich stellt CaB_2C_2 mit der gezeigten thermoelektrischen Güte ein sehr interessantes Material mit großem Potential in Bezug auf die Verfügbarkeit und den Preis der eingesetzten Elemente dar. Das Maximum des ZT -Wertes wurde bis zu einer Temperatur von 1000°C noch nicht erreicht, was das Material für mögliche Anwendungen jenseits dieser Temperatur besonders interessant macht.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurden die gemessenen Proben erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht, um auszuschließen, dass die Messungen durch entstandene Fremdphasen oder unerwünschte Reaktionen beeinflusst wurden. Eine Rietveld-Anpassung von CaB_2C_2 (AR255) nach der thermoelektrischen Charakterisierung ist in Abbildung 27 gezeigt. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Anpassung mit jenen direkt nach der Synthese ist in Tabelle 5 zusammenfassend aufgeführt. Hierbei sind keine signifikanten Abweichungen erkennbar, wodurch die Phasenstabilität von CaB_2C_2 während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften nachgewiesen wurde.

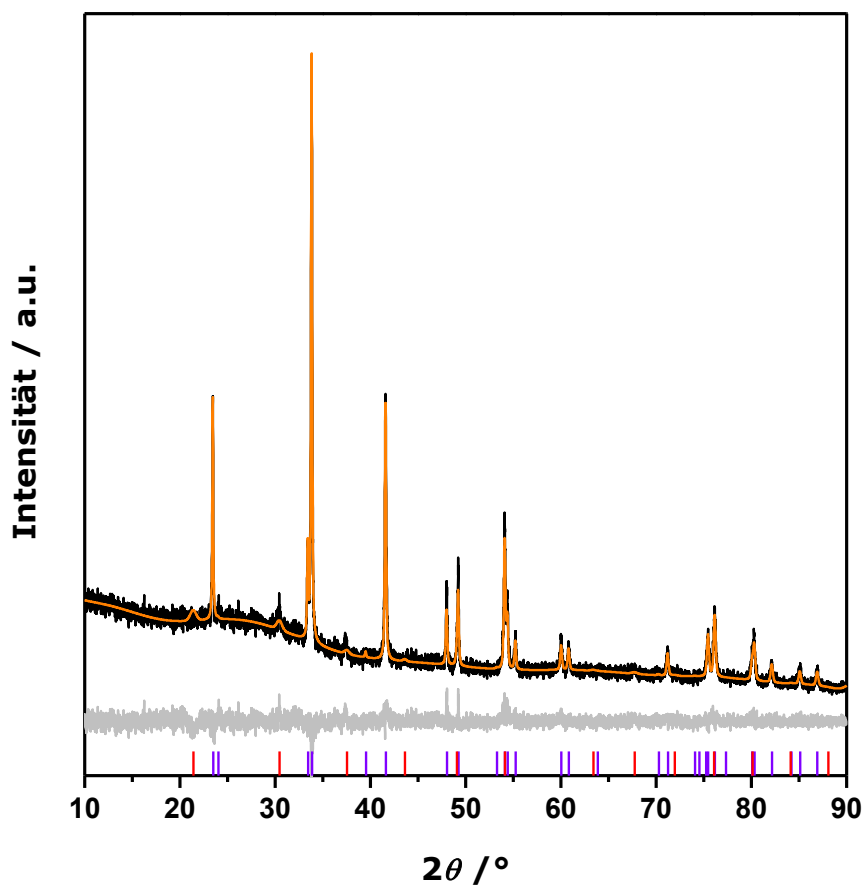


Abbildung 27: Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_2 (AR255) nach den thermoelektrischen Messungen; schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[80,88] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: CaB_2C_2 , rot: CaB_6 .

Tabelle 6: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von CaB_2C_2 (AR255) nach den thermoelektrischen Messungen (nach TE) im Vergleich zu den Ergebnissen nach der Synthese (vor).

Summenformel	CaB_2C_2 (nach TE)	CaB_2C_2 (vor)	CaB_6 (nach TE)	CaB_6 (vor)
Phasenanteil / Gew.-%	97,3(2)	98,1(1)	2,7(2)	1,9(2)
Raumgruppe	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	211,99(1)	212,01(1)	71,21(7)	71,27(5)
Gitterparameter / \AA	$a = 5,3537(2)$ $c = 7,3961(3)$	$a = 5,3537(4)$ $c = 7,3969(8)$	$a = 4,145(2)$	$a = 4,1461(1)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,0342(2)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	15			
Anzahl verfeinerter Parameter	32			
R_{exp}	6,36			
R_{wp}	6,14			
R_{p}	4,79			
GOF	0,97			

3.2.3.4 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie an CaB_2C_2 wurde aufgrund des in der DSC-Untersuchung beobachteten Effekts bei 470 °C durchgeführt. Hierzu wurde die Probe in eine Quarzglas-Kapillare gefüllt und unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) von 40 °C bis 650 °C gemessen. In Abbildung 28 sind die detektierten Reflexe und deren Verlauf während des Aufheizens der Probe gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich das Reflexmuster leicht ändert. Diese Änderung ist reversibel und bestätigt die Vermutung einer Phasenumwandlung.

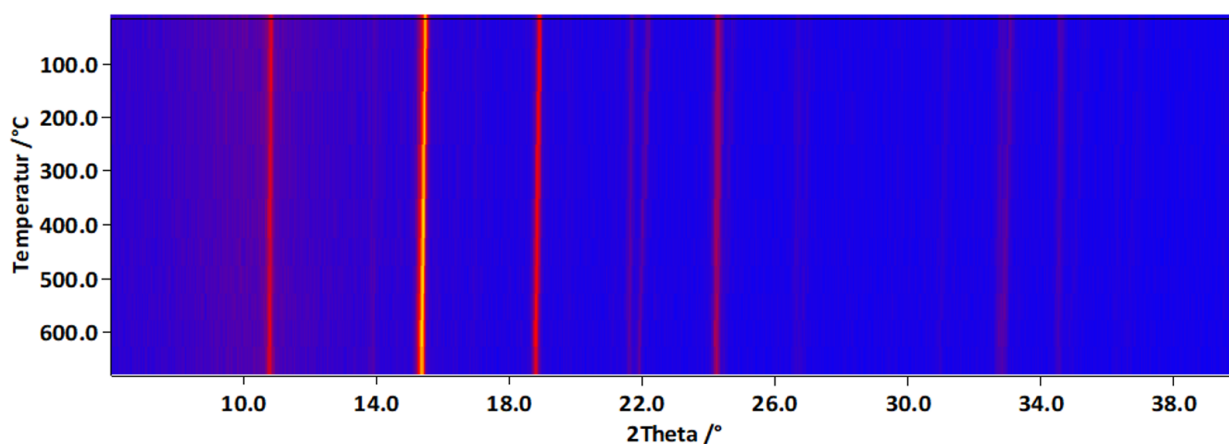


Abbildung 28: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_2 zwischen 40 °C und 650 °C.

Zur genaueren Untersuchung der Hochtemperatur-Phase von CaB_2C_2 wurde eine längere Messung bei 650 °C durchgeführt. In Abbildung 30 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Raumtemperatur- und der 650 °C-Messung im Vergleich gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Winkeln resultiert, die auf die verstärkte Relaxation des Gitters zurückzuführen ist. Außerdem tritt eine Verschmelzung der beiden Reflexe der Raumtemperatur-Messung bei ca. $33^\circ 2\theta$ zu nur einem Reflex in der 650 °C-Messung auf. Daher wurde das neue Reflexmuster der Hochtemperatur-Messung indiziert. Die Indizierung ergab eine tetragonale Zelle mit den Gitterparametern $a = 3,785 \text{ \AA}$ und $c = 3,738 \text{ \AA}$. Ein geeignetes Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung der Struktur der Hochtemperatur-Modifikation ht- CaB_2C_2 wurde mithilfe des strukturellen Zusammenhangs zwischen CaB_6 und CaB_2C_2 unter Verwendung des Bärnighausen-Stammbaums abgeleitet. Die indizierten Gitterparameter liegen nahe an einer kubischen Zelle und die Struktur von rt- CaB_2C_2 ist über eine Gruppe-Untergruppen-Beziehung mit der von kubischem CaB_6 verwandt. Daher wurde ausgehend

von der Raumgruppe von CaB_6 ($Pm\bar{3}m$) eine Symmetriestufe ($t3$) erniedrigt, wodurch die Raumgruppe $P4/mmm$ (Nr. 123) erhalten wird. Die Calciumatom-Position bleibt bei dem Symmetriestieg gleich, wohingegen die Boratom-Position in zwei neue Boratom-Positionen aufspaltet. Unter der Annahme, dass die schichtförmig aufgebaute Struktur mit den B-/C-Schichten bei der Umwandlung von $\text{rt-CaB}_2\text{C}_2$ zu $\text{ht-CaB}_2\text{C}_2$ erhalten bleibt, wird die Boratom-Position $2h$, die außerhalb der B-/C-Schichten liegt, nicht besetzt. Hieraus ergibt sich nur eine Boratom-Position $4o$, die statistisch verteilt von Bor- und Kohlenstoffatomen besetzt ist. Abschließend wurde eine Rietveld-Verfeinerung dieses Strukturmodells durchgeführt. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{ht-CaB}_2\text{C}_2$ ist im Vergleich zur Anpassung der Raumtemperaturphase $\text{rt-CaB}_2\text{C}_2$ in Abbildung 30 gezeigt. Tabelle 7 und Tabelle 8 fassen die verfeinerten Strukturparameter von $\text{ht-CaB}_2\text{C}_2$ im Vergleich zu $\text{rt-CaB}_2\text{C}_2$ zusammen. Die Struktur der Hochtemperatur-Modifikation von CaB_2C_2 ist in Abbildung 31 gezeigt.

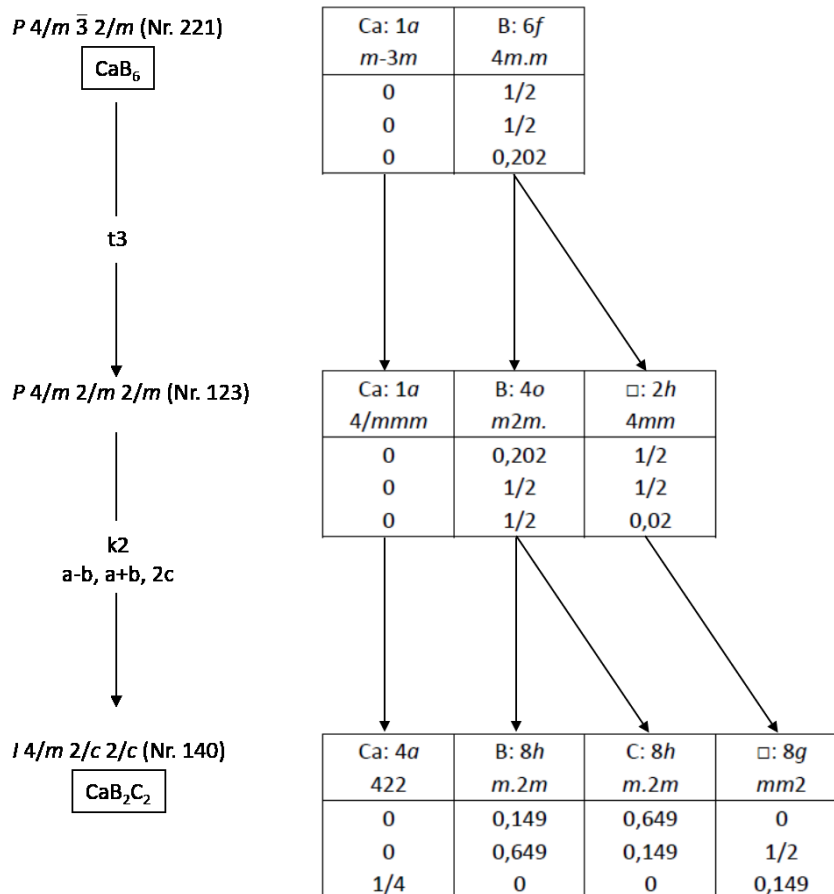


Abbildung 29: Bärnighausen-Stammbaum zur Demonstration der Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen der CaB_6 -Struktur und der CaB_2C_2 -Struktur.

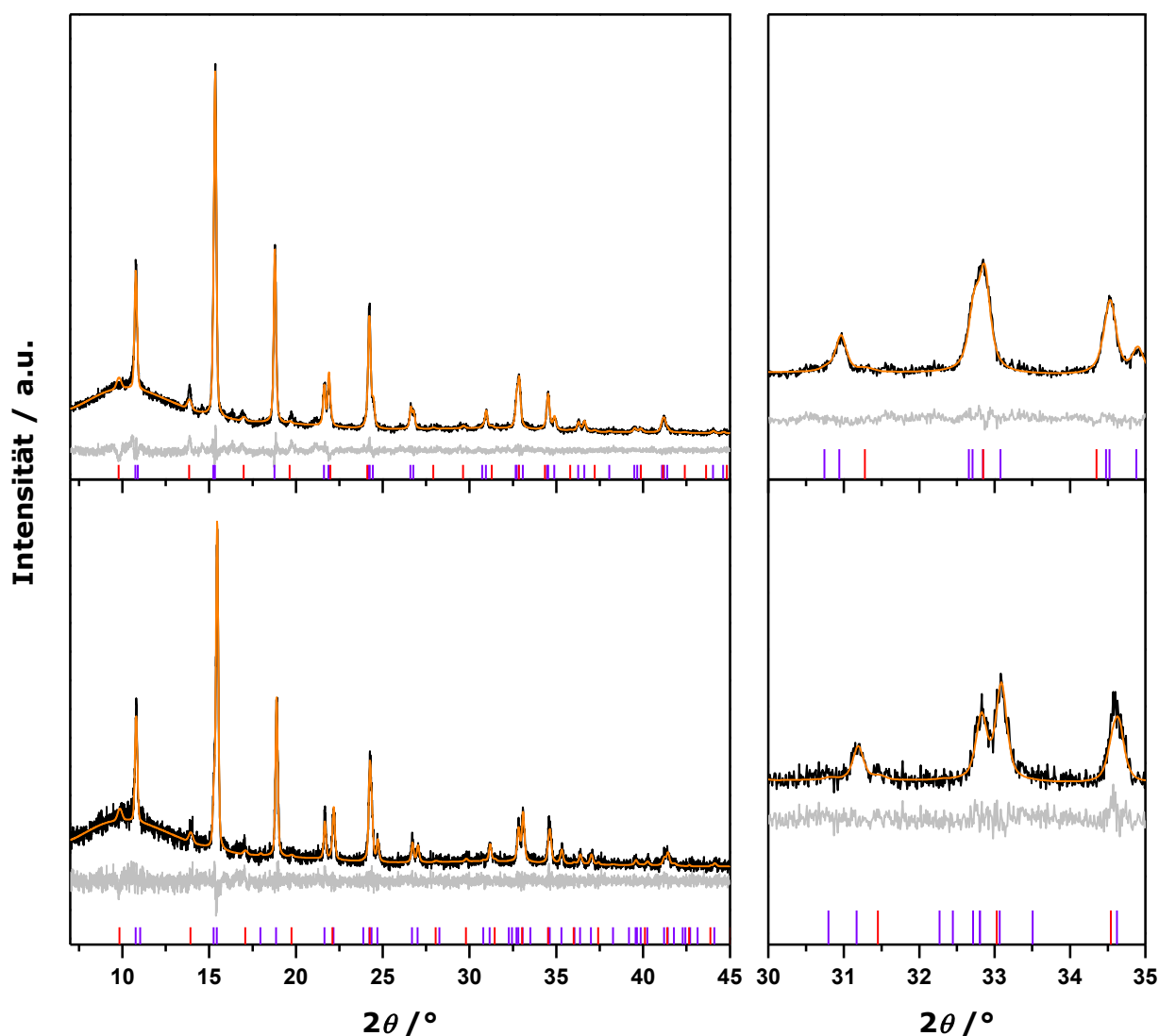


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_2 bei Raumtemperatur (unten) und bei 650 °C (oben); schwarz: gemessene, orange: berechnete Diffraktogramme, unten: basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[80] und grau: Differenzkurve. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen 30 und 35 ° 2θ . Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: CaB_2C_2 , rot: CaB_6 .

Tabelle 7: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von CaB_2C_2 bei Raumtemperatur und bei 650 °C.

Probe	CaB_2C_2 (650 °C)			CaB_2C_2 (RT)		
Atom	Ca	B	C	Ca	B	C
Wyckoff-Position	$1a$	$4o$	$4o$	$4a$	$8h$	$8h$
x/a	0	0,1958(6)	0,1958(6)	0	0,141	0,345
y/b	0	0,5	0,5	0	0,641	0,845
z/c	0	0,5	0,5	0,25	0	0
U_{iso}	0,023(2)	0,025(2)	0,025(2)	0,009	0,005	0,005
Besetzungsfaktor	1	0,5	0,5	1	1	1

Tabelle 8: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von CaB_2C_2 bei 650 °C im Vergleich mit den Ergebnissen der Anpassung der Raumtemperatur-Modifikation von CaB_2C_2 .

Phase	CaB_2C_2	CaB_6	CaB_2C_2	CaB_6
Temperatur	30 °C		650 °C	
Phasenanteil / Gew.-%	97,5(2)	2,5(2)	97,8(2)	2,2(2)
Kristallsystem	tetragonal	kubisch	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	$I4/mcm$	$Pm\bar{3}m$	$P4/mmm$	$Pm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / Å ³	210,75(5)	70,87(3)	53,52(1)	72,01(7)
Gitterparameter / Å	$a = 5,3426(6)$ $c = 7,3827(9)$	$a = 4,1382(6)$	$a = 3,7843(3)$ $c = 3,7375(3)$	$a = 4,1604(1)$
Nullpunktsverschiebung / °2θ	0,024(2)		0,023(2)	
Ordnung der Untergrundsfunktion	15		15	
Anzahl verfeinerter Parameter	30		30	
R_{exp}	13,45		5,38	
R_{wp}	12,76		6,70	
R_p	9,84		5,24	
GOF	0,95		1,25	

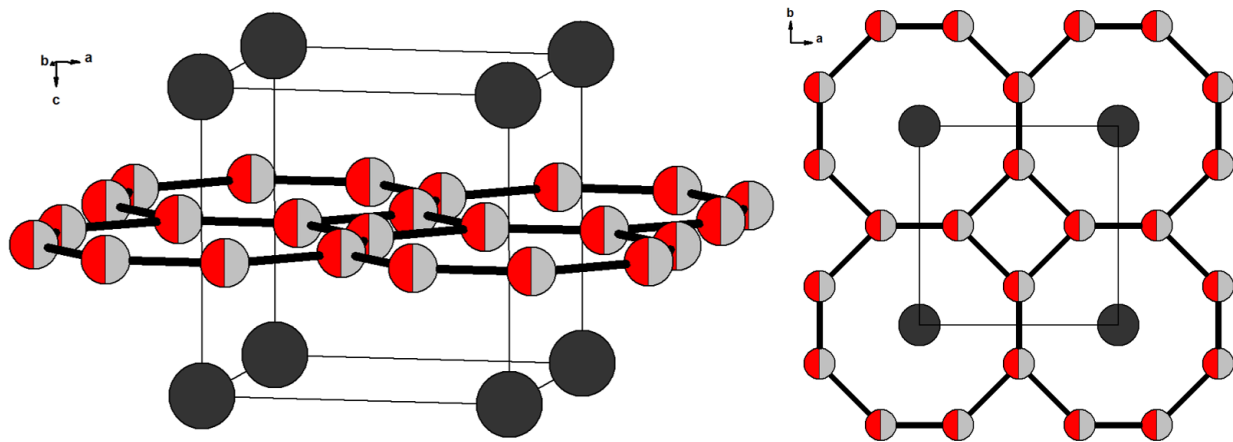


Abbildung 31: Kristallstruktur von CaB_2C_2 bei 650 °C mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der b-Achse, rechts: Blick entlang der c-Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und dunkelgrau: Calciumatome.

3.2.4 CaB₂C₄

3.2.4.1 Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von CaB₂C₄

Die Synthese von CaB₂C₄ wurde anders als in der Literatur^[87] beschrieben, nicht mit CaB₆, CaC₂ und C, sondern mit Elementen als Ausgangsstoffe analog zu jener von CaB₂C₂ durchgeführt. Die gewonnene Kenntnis über die Wichtigkeit der Durchmischung der Edukte bei der Synthese von CaB₂C₂ wurde auf die ersten Versuche zur Herstellung von CaB₂C₄ übertragen. Die Edukte (Ca, B, C) wurden vor der thermischen Behandlung zunächst in einen gasdicht verschlossenen Kugelmahlbehälter überführt und unter Argon drei Minuten bei 12 Hz homogenisiert. Anschließend wurde das Eduktgemisch im Handschuhkasten in die jeweilige Tiegelkombination überführt und schließlich im Hochfrequenz-Induktionsofen thermisch behandelt. Die exakten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen für die Synthese von CaB₂C₄.

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	Tiegelkombination	T ₁ / °C	t ₁ / h	T ₂ / °C	t ₂ / h
AR372	21_1	Ca, B (P1), C**	BN-Tiegel in Glaskohlenstoff	1450	3	-	-
AR374	21_1	Ca, B (P1), C**	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1800	3	-	-
AR375	21_2	Ca, B (P1), C**	Glaskohlenstoff-Tiegel	1400	3	-	-
AR377	21_3	Ca, B (P1), C**	Glaskohlenstoff-Tiegel	1450	4	-	-
AR388	36_1	CaH ₂ , B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	800	1	1700	3
AR409	36_3	CaH ₂ , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	800	1	1800	2
AR418	36_5	CaH ₂ , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	800	1	1650	1
AR421	36_3	CaH ₂ , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	900	1	1830	2

**Edukte in der Kugelmühle homogenisiert

Bei den ersten Ansätzen (AR372, AR374, AR375, AR377) wurden verschiedene Temperaturen und Tiegelkombinationen ausprobiert. Dabei wurde immer CaB₂C₄ als Hauptphase erhalten, allerdings lagen noch Nebenprodukte wie CaB₆, C oder CaO im Produktgemisch vor. Der Ansatz AR374 zeigte das vielversprechendste Ergebnis. Zur Vermeidung von Sauerstoffverunreinigungen wurde die geschlossene Tiegelkombination für die folgenden Versuche gewählt und auf das Homogenisieren in der Kugelmühle verzichtet. Um eine gute Durchmischung der Edukte zu gewährleisten, wurde auf CaH₂ als Calcium-Quelle zurückgegriffen, da dieses als feines Pulver vorliegt und zusammen mit dem Bor- und Kohlenstoff-Pulver im Handschuhkasten in der Reibschale gut homogenisiert werden kann. Bei der thermischen Behandlung wurde der Tantaliegel zunächst eine Stunde lang auf eine Temperatur von ca. 800 °C erhitzt, um den Zerfall von CaH₂ und das komplette Entweichen von H₂

zu gewährleisten. Anschließend wurde die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Mit diesen Syntheseoptimierungen konnte nahezu phasenreines CaB_2C_4 erhalten werden. Als Verunreinigungen lagen CaB_6 und CaB_2C_6 als Nebenphasen vor. CaB_2C_4 ist ein dunkelgraues, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Produkte analysiert. Eine Rietveld-Verfeinerung von CaB_2C_4 (AR388) basierend auf dem Strukturmodell von WÖRLE und NESPER^[87] ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 10 (Gitterparameter und Gütewerte) und in Tabelle 11 (Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter) zusammengefasst.

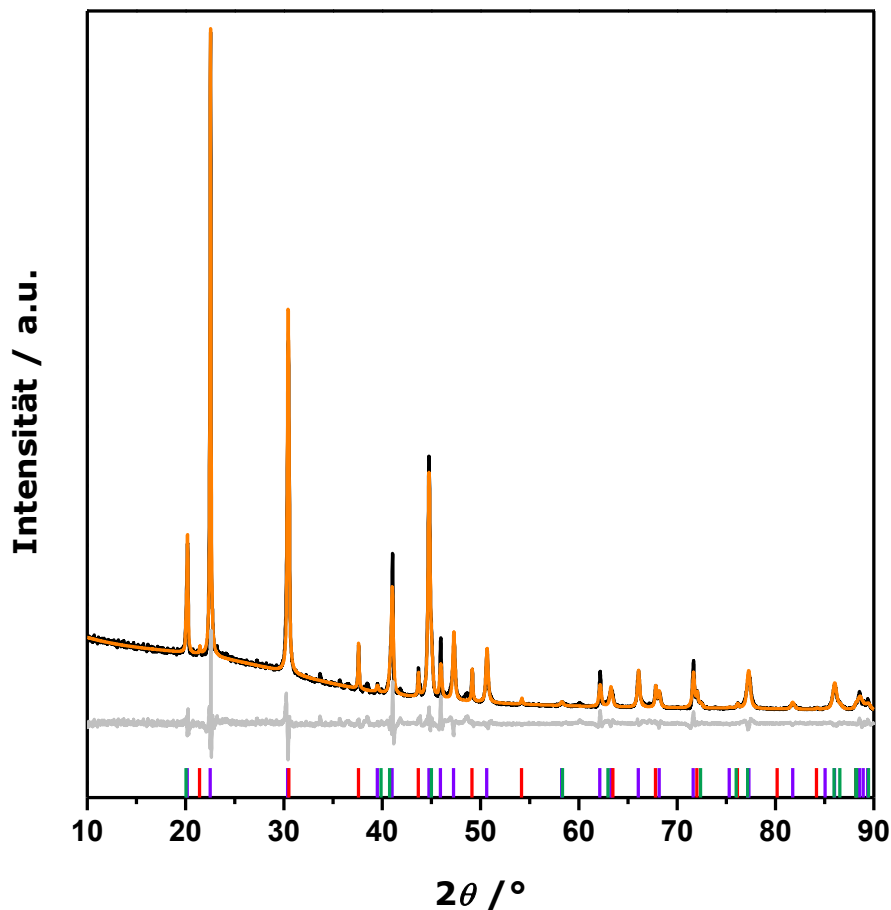


Abbildung 32: Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_4 (AR388); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[87-88] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: CaB_2C_4 , rot: CaB_6 , grün: CaB_2C_6 .

Tabelle 10: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von CaB_2C_4 (AR388).

Summenformel	CaB_2C_4	CaB_2C_4 (Lit.) ^[87]	CaB_6	CaB_6 (Lit.) ^[88]	CaB_2C_6	CaB_2C_6 (Lit.) ^[87]
Phasenanteil / Gew.-%	85,5(3)	-	10,8(2)	-	3,7(2)	-
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6/mmm$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	79,22(5)	79,26	71,13(7)	71,22	26,09(1)	25,65
Gitterparameter a / \AA	4,5598(2)	4,5597	4,1433(2)	4,145(1)	2,6091(4)	2,58390(5)
Gitterparameter c / \AA	4,3996(2)	4,402	-	-	4,4256(7)	4,43597(8)
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	0,0284(8)					
Ordnung der Untergrundsfunktion	10					
Anzahl verfeinerter Parameter	32					
R_{exp}	1,2					
R_{wp}	5,78					
R_{p}	3,75					
GOF	4,81					

Tabelle 11: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von CaB_2C_4 .

Probe	AR388			Literatur ^[87]		
Summenformel	$\text{Ca}_{0,96}\text{B}_2\text{C}_4$			$\text{Ca}_{0,92}\text{B}_2\text{C}_4$		
Atom	Ca	B	C	Ca	B	C
Wyckoff-Position	$1a$	$6k$	$6k$	$1a$	$6k$	$6k$
x/a	0	0,3288(4)	0,3288(4)	0	0,3365(3)	0,3365(3)
y/b	0	0	0	0	0	0
z/c	0	0,5	0,5	0	0,5	0,5
U_{iso}	0,009(7)	0,003(9)	0,003(9)	0,0254(4)	0,020(8)	0,020(8)
Besetzungsfaktor	0,956(4)	1/3	2/3	0,921(2)	1/3	2/3

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von CaB_2C_4 sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Literatur^[87]. Es wurden nahezu identische Gitterparameter sowie eine Unterbesetzung der Calciumatom-Position gefunden, woraus eine Summenformel von $\text{Ca}_{0,96}\text{B}_2\text{C}_4$ resultiert. Die Verbreiterung des Reflexes bei ca. $45^\circ 2\theta$ ist auf die Verunreinigung von CaB_2C_6 zurückzuführen. Diese konnte in allen synthetisierten Proben detektiert werden. Abbildung 33 zeigt die Reproduzierbarkeit der Synthese von CaB_2C_4 .

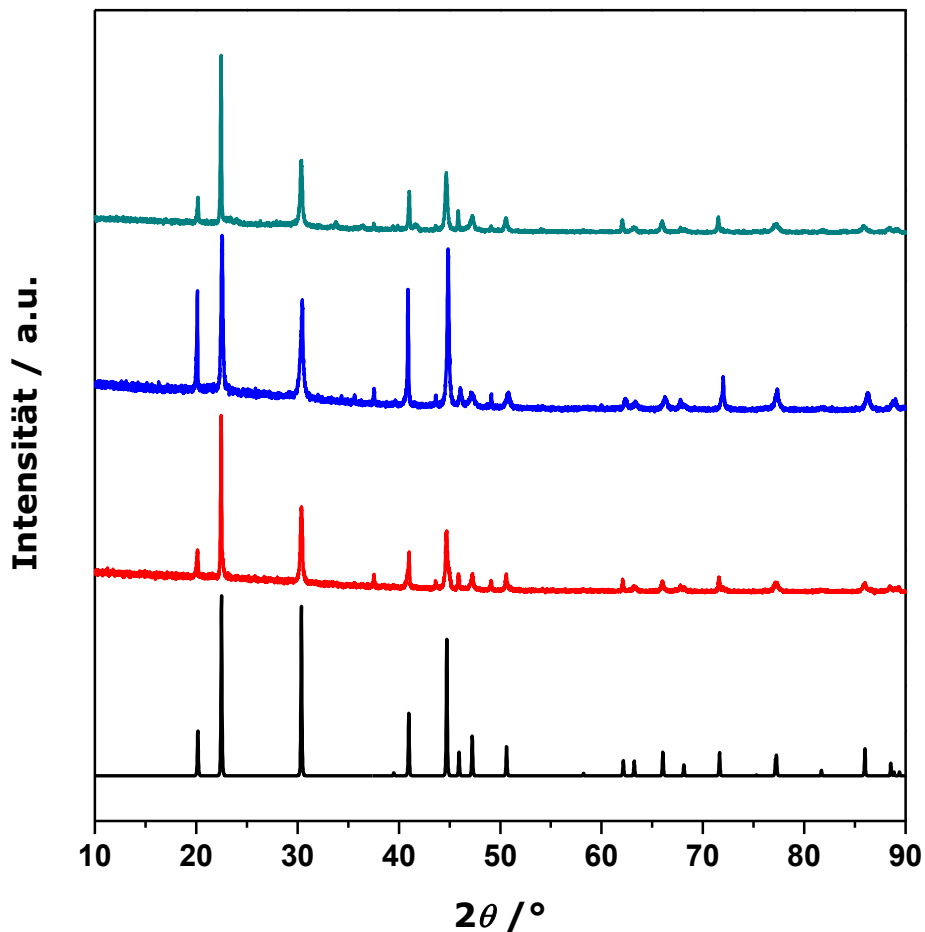


Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_4 (cyan: AR418, blau: AR409, rot: AR388) im Vergleich mit den Literaturdaten^[87] von CaB_2C_4 (schwarz).

In dem Strukturmodell von WÖRLE und NESPER et al.^[87] sind die Bor- und Kohlenstoff-Atome statistisch in den Schichten verteilt, ebenso wie in der im Rahmen dieser Arbeit entdeckten Hochtemperatur-Phase von CaB_2C_2 . Um eine mögliche Ausordnung der B- und C-Atome innerhalb der hexagonalen Schichten zu detektieren, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm bei tiefer Temperatur (-120°C) unter Verwendung von $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) aufgenommen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist im Vergleich zur Raumtemperaturmessung in Abbildung 34 gezeigt.

Es wurden keine Anzeichen für strukturelle Änderungen von CaB_2C_4 bei tiefen Temperaturen gefunden. Hierfür kann es verschiedene Ursachen geben. Zum einen kann die mögliche Phasenumwandlung erst bei tieferen Temperaturen stattfinden. Außerdem ist es möglich, dass die B- und C-Atome auf zwei verschiedenen kristallographischen Lagen röntgenographisch nicht unterschieden werden können.

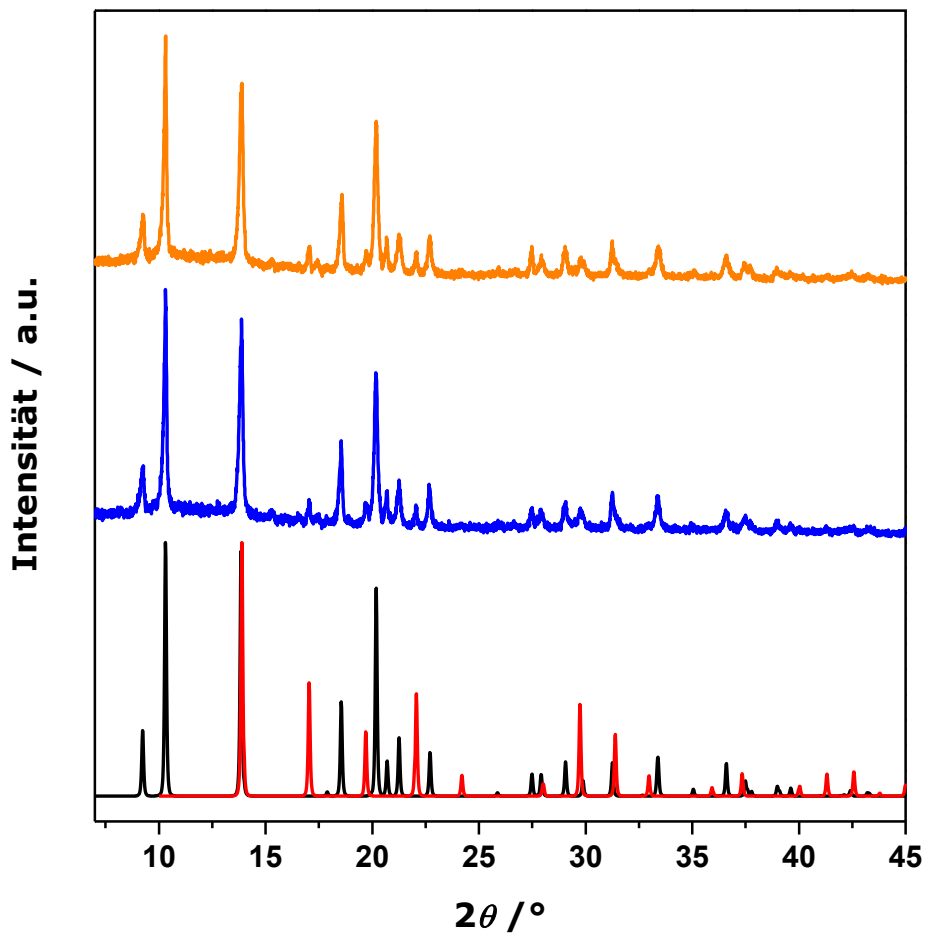


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_4 (AR388) bei Raumtemperatur (orange) und bei -120°C (blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_4 ^[87] (schwarz) und CaB_6 ^[88] (rot).

3.2.4.2 Verdichtung

Nach der erfolgreichen Synthese von CaB_2C_4 wurde das pulverförmige Volumenmaterial in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen verdichtet. Die Durchführung des SPS-Experiments erfolgte analog zur Verdichtung von CaB_2C_2 (Kap. 3.2.3.2). Die Sintertemperatur betrug ca. 1250°C . In Abbildung 35 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs von CaB_2C_4 graphisch gezeigt.

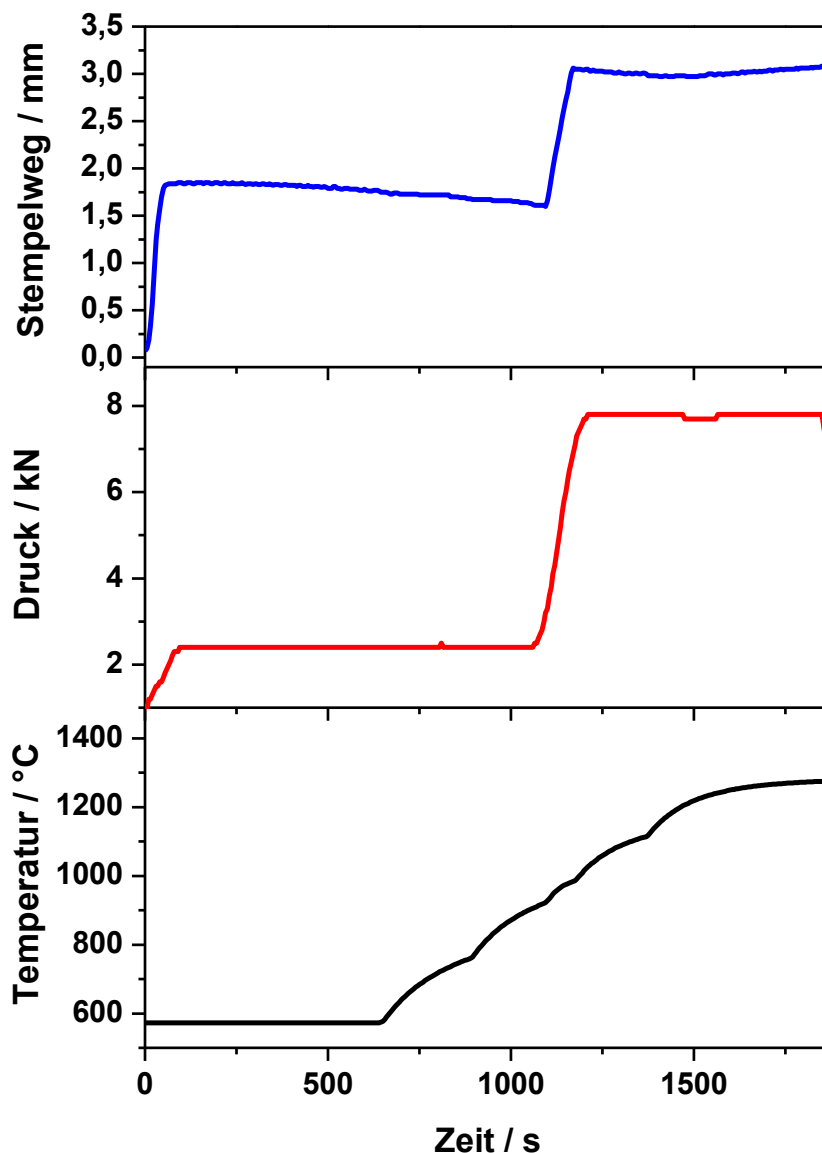


Abbildung 35: Pressvorgang für CaB_2C_4 ; blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

Nach der erfolgreichen Verdichtung wurde der Pressling zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_4 nach dem SPS-Prozess ist in Abbildung 36 gezeigt und bestätigt grundsätzlich die Stabilität der Phase. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Presslings weist jedoch unterschiedliche Intensitäten einzelner Reflexe ($2\theta = 20^\circ$; 41°) im Vergleich zu den ursprünglichen Daten auf. Die Unterschiede verschwinden nach den thermoelektrischen Messungen und dem Pulverisieren des Presslings wieder, weshalb von einer Vorzugsorientierung der Kristallite im Pressling ausgegangen werden muss.

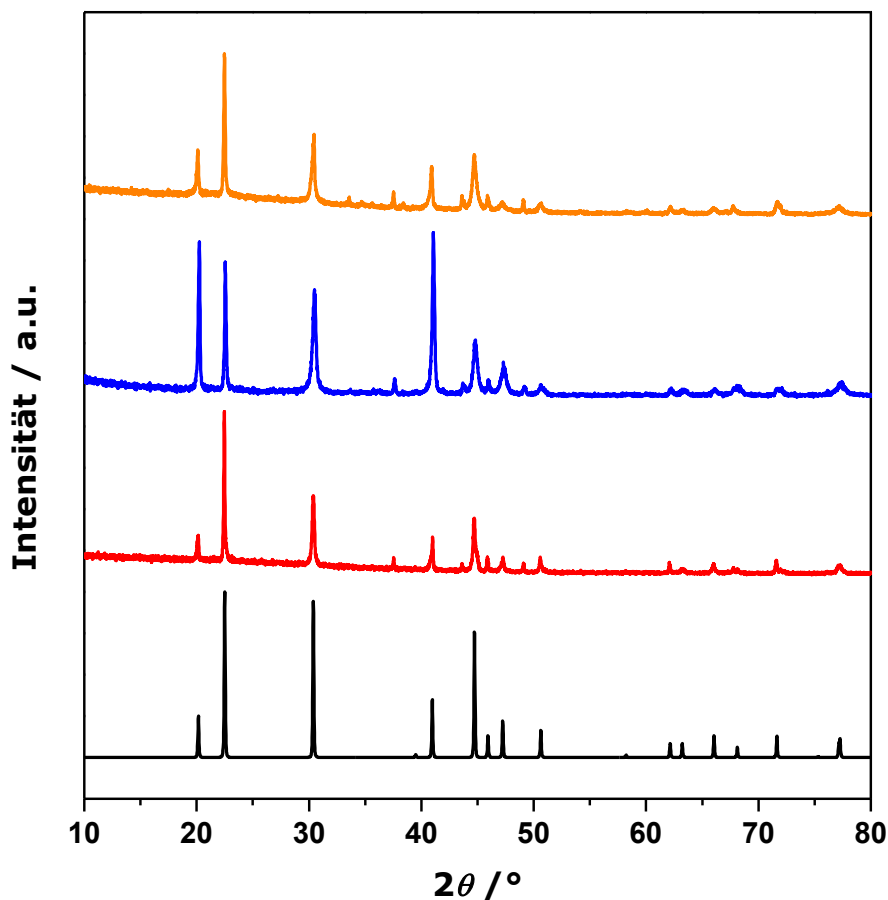


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaB_2C_4 nach der Synthese (orange), nach der Verdichtung (blau) und nach den thermoelektrischen Messungen (rot) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_4 ^[87] (schwarz).

3.2.4.3 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von CaB_2C_4 erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an der kompaktierten Probe. Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 800 °C gemessen. Nach der Messung wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei konnte oberflächlich $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ nachgewiesen werden, das durch Polieren der Oberfläche entfernt wurde. Aufgrund der Empfindlichkeit von CaB_2C_4 gegen Luft bzw. Feuchtigkeit wurde auf einen zweiten Messzyklus verzichtet, um die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig zu messen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen. Teile des Presslings wurden zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur Messung der Wärmekapazitäten mittels DSC verwendet. Eine Dichte von $2,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ wurde bestimmt, die etwas über der kristallographisch berechneten Dichte, basierend auf der durchgeführten Rietveld-Verfeinerung, von

CaB_2C_4 von $2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt. Dies kann durch die Verunreinigungen (CaB_6 mit einer kristallographischen Dichte von $2,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und die Messungenauigkeit erklärt werden. Die ermittelte Dichte zeigt eine sehr gute Verdichtung von CaB_2C_4 . Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten von CaB_2C_4 berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften sind in Abbildung 37 gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von CaB_2C_4 aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 38 graphisch gezeigt. Im Vergleich zu CaB_2C_2 ist die Güte um eine Dimension geringer, was auf die kleineren Seebeck-Koeffizienten und hohen elektrischen Leitfähigkeiten zurückgeführt werden kann. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ zwischen der typischer Metalle und Halbmetalle. Die negativen Seebeck-Koeffizienten identifizieren CaB_2C_4 als *n*-Typ-Leiter.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurde die Probe erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Eine Rietveld-Anpassung von CaB_2C_4 (AR388) nach der thermoelektrischen Charakterisierung ist in Abbildung 39 gezeigt. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Anpassung mit jenen direkt nach der Synthese ist in Tabelle 12 zusammenfassend aufgeführt. Hierbei sind keine signifikanten Abweichungen erkennbar, wodurch die Phasenstabilität von CaB_2C_4 während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften bestätigt wurde.

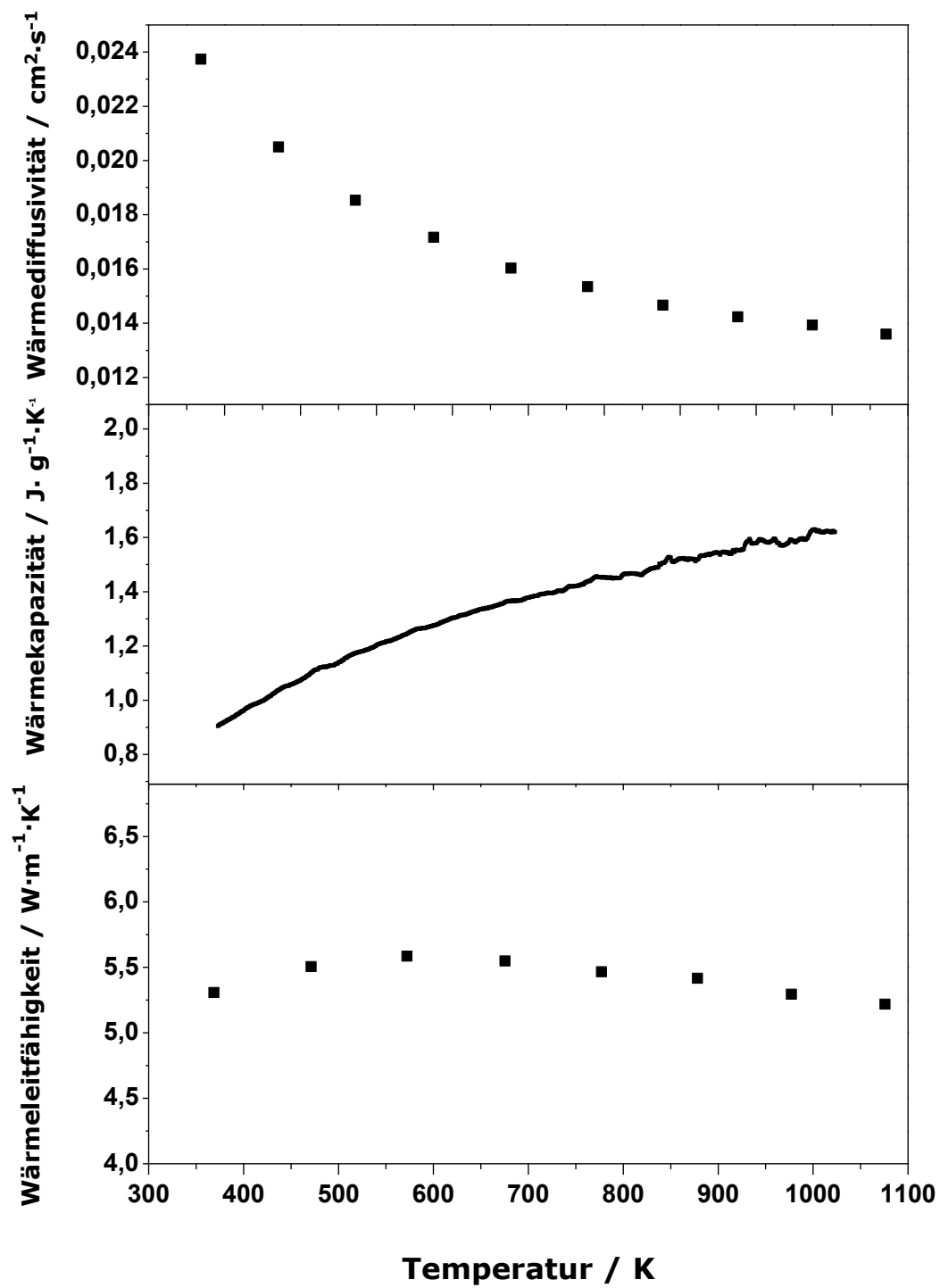


Abbildung 37: Wärmediffusivitäten (oben), spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie daraus berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von CaB_2C_4 (AR388).

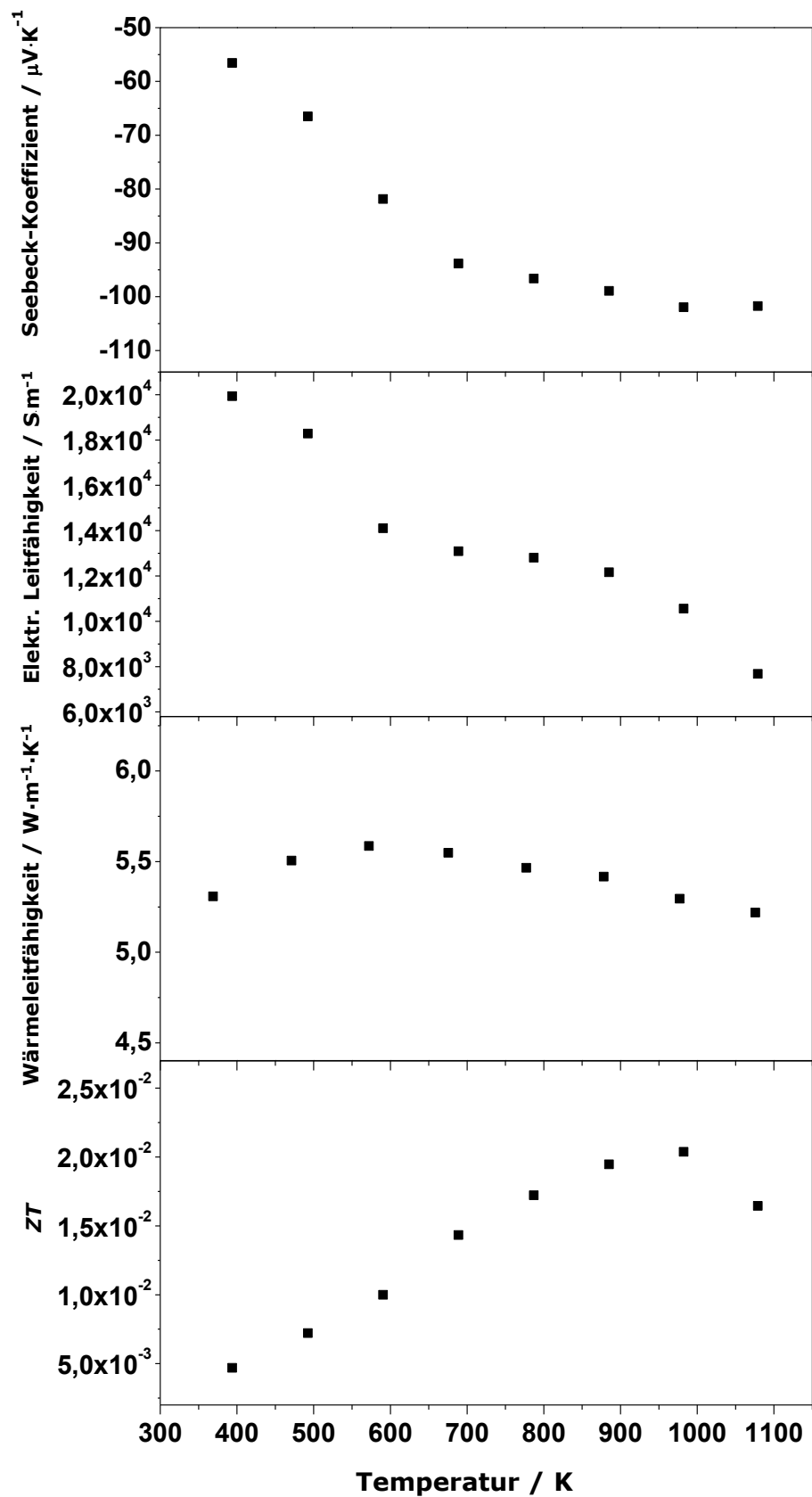


Abbildung 38: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von CaB_2C_4 (AR388).

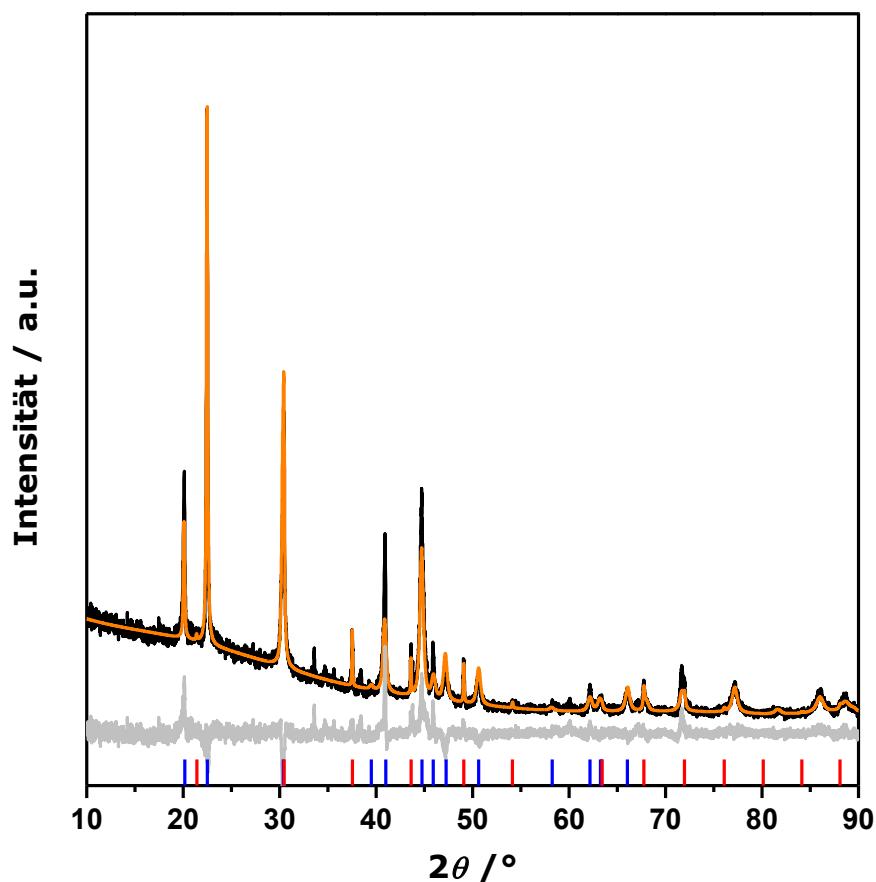


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramm von CaB_2C_4 (AR388) nach den thermoelektrischen Messungen; schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[87-88] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; blau: CaB_2C_4 , rot: CaB_6 .

Tabelle 12: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von CaB_2C_4 (AR388) nach den thermoelektrischen Messungen (nach TE) im Vergleich zu den Ergebnissen nach der Synthese (vor).

Summenformel	CaB_2C_4 (nach TE)	CaB_2C_4 (vor)	CaB_6 (nach TE)	CaB_6 (vor)
Phasenanteil / Gew.-%	92,2(3)	91,0(3)	7,8(3)	9,0(3)
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6/mmm$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	79,14(2)	79,19(7)	71,09(1)	71,09(1)
Gitterparameter / \AA	$a = 4,5540(4)$ $c = 4,4063(4)$	$a = 4,5592(2)$ $c = 4,3991(2)$	$a = 4,1429(3)$	$a = 4,1425(1)$
Nullpunktsverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,048(2)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	25			
R_{exp}	6,76			
R_{wp}	9,45			
R_p	6,66			
GOF	1,40			

3.2.5 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$

3.2.5.1 Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$

Die Synthese von CaB_2C_6 wurde anders als in der Literatur^[87] beschrieben, nicht mit CaB_6 , CaC_2 und C, sondern mit Elementen als Ausgangsstoffe analog zu jener von CaB_2C_2 durchgeführt. Die Anpassung der Syntheseparameter wurde analog zu CaB_2C_4 durchgeführt. Die exakten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Hierbei stellte sich heraus, dass die Phase nicht die Zusammensetzung CaB_2C_6 , wie in der Literatur^[87] beschrieben, sondern die Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ aufweist, weshalb die Phase im Folgenden auch als solche benannt wird.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen für die Synthese von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$.

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	Tiegelkombination	T_1 / °C	t_1 / h	T_2 / °C	t_2 / h
AR386	21_4	Ca, B (P1), C**	Glaskohlenstoff-Tiegel	1450	4	-	-
AR387	36_2	CaH_2 , B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	800	1	1300	2
AR416	36_2	CaH_2 , B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1000	1	1725	3
AR419	36_4	CaH_2 , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	900	2	1300	2
AR420	36_4	CaH_2 , B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1000	1	1900	2
AR429	36_2	CaH_2 , B (am., PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1000	1	1700	3

**Edukte in der Kugelmühle homogenisiert

Die ersten Versuche wurden unter Verwendung von elementarem Calcium sowie in der Kugelmühle homogenisierten Eduktmischungen durchgeführt. Hierbei wurde $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ zwar als Hauptphase erhalten, allerdings lagen ebenfalls Nebenprodukte wie CaB_6 , C oder CaO im Produktgemisch vor. Daher wurde die geschlossene Tiegelkombination für die folgenden Versuche gewählt und auf das Homogenisieren in der Kugelmühle verzichtet. Um eine ideale Durchmischung der Edukte zu gewährleisten, wurde auf CaH_2 als Calcium-Quelle zurückgegriffen. Dieses liegt als feines Pulver vor und kann gut zusammen mit dem Bor- und Kohlenstoff-Pulvern im Handschuhkasten in der Reibschale homogenisiert werden. Der Tantaliegel wurde zunächst eine Stunde auf einer Temperatur von ca. 900 °C erhitzt, um den Zerfall von CaH_2 und das komplette Entweichen von H_2 zu gewährleisten. Anschließend wurde die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Mit diesen Syntheseoptimierungen konnte phasenreines $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ als dunkelgraues, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten werden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Produkte analysiert. Abbildung 40 zeigt die Reproduzierbarkeit der Synthese von phasenreinem $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$.

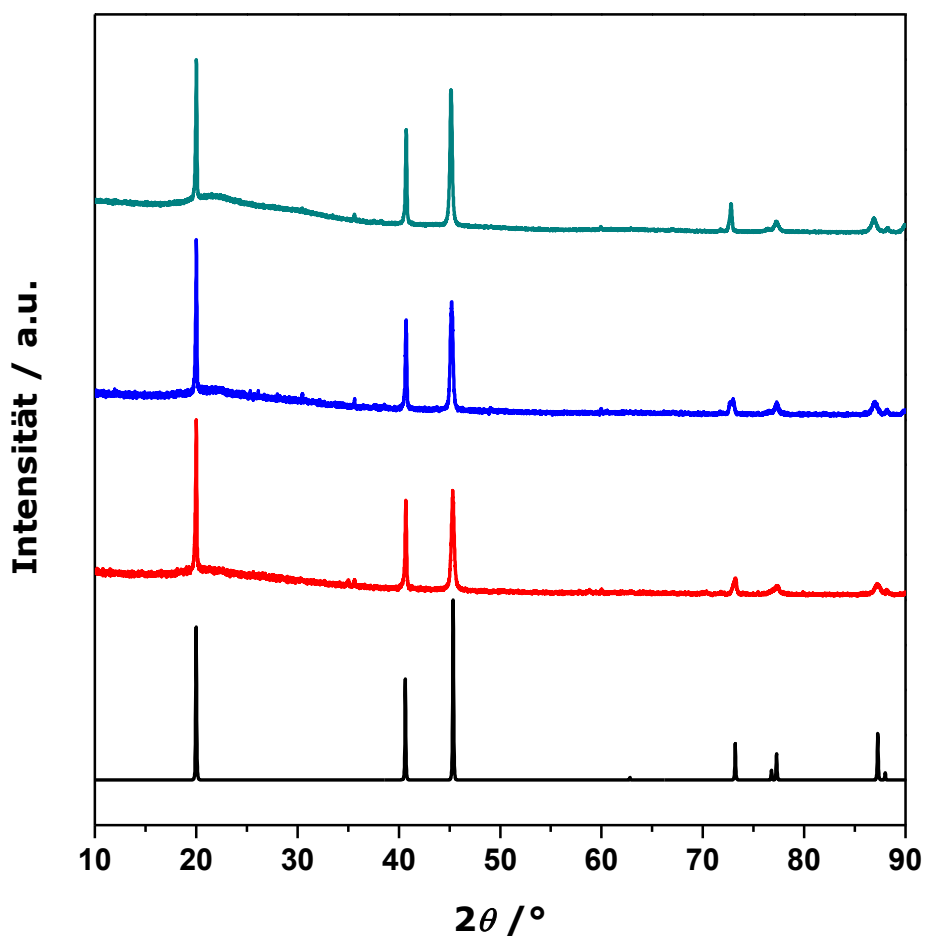


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramme von Ca₃B₂C₆ (cyan: AR429, blau: AR420, rot: AR416) im Vergleich mit den Literaturdaten^[87] von CaB₂C₆ (schwarz).

In der Literatur sind keine phasenreinen Produkte beschrieben. Daher wurde eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur von CaB₂C₆ (AR429) basierend auf dem Strukturmodell^[87] von WÖRLE und NESPER durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rietveld-Verfeinerung sind in Abbildung 41 gezeigt. Tabelle 14 fasst die Gitterparameter sowie Gütewerte und Tabelle 15 die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter im Vergleich mit den Literaturdaten^[87] zusammengefasst. Beim Versuch der Anpassung der Intensitäten der Reflexe scheiterte das ursprüngliche Strukturmodell allerdings. Wie schon von WÖRLE und NESPER berichtet, hat die Besetzung der Calciumatom-Position den entscheidenden Einfluss auf die Anpassung der Intensitäten. Die Bor- und Kohlenstoff-Atome befinden sich statistisch verteilt auf der kristallographischen Lage 2d. Das B-/C-Verhältnis wurde entsprechend der Einwaage festgehalten. Der Wert für den Besetzungsfaktor der Calciumatom-Position konvergierte bei 0,8. Dieses Ergebnis konnte für eine zweite Probe reproduziert werden. Hieraus resultiert die Summenformel von

$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Phase, was sich von der in der Literatur Beschriebenen unterscheidet. Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind im 2θ -Bereich zwischen 15° und 30° amorphe Anteile deutlich zu erkennen. Diese könnten durch vorliegende Edukte hervorgerufen werden, wodurch die Abweichung der Zusammensetzung von der Einwaage erklärt werden könnte. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ ist bei $35,5^\circ 2\theta$ ein kleiner Reflex zu erkennen, der keiner Verunreinigung zugeordnet werden konnte. Da der Reflex in mehreren Diffraktogrammen anzufinden ist, wurde vermutet, dass er ein Anzeichen für eine Überstruktur sein könnte. Daher wurde versucht eine geeignete Überstruktur für die Phase zu finden, allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit diese Fragestellung nicht aufgeklärt werden.

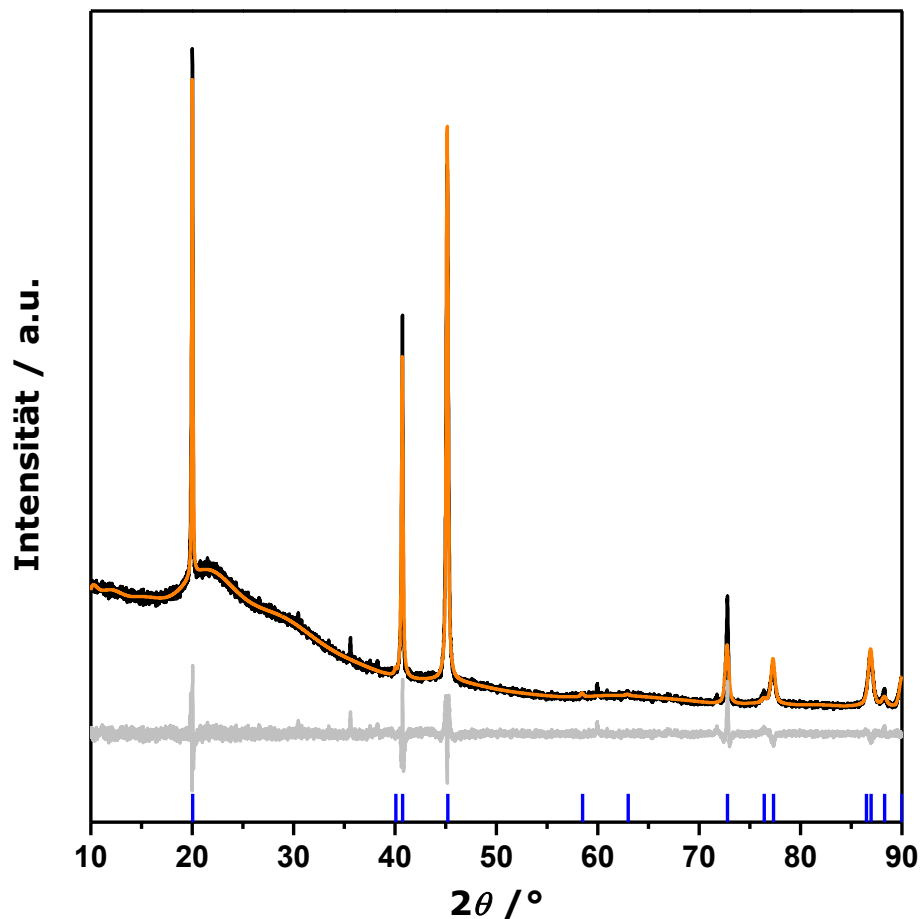


Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR429); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[87] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, blauen Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$.

Tabelle 14: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416; AR429) im Vergleich zur Literatur.^[87]

Probe	AR429	CaB_2C_6 (Lit.) ^[87]
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	25,82(1)	25,65
Gitterparameter / \AA	$a = 2,5961(1)$ $c = 4,4232(2)$	$a = 2,58390(5)$ $c = 4,43597(8)$
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0514(1)	
Ordnung der Untergrundsfunktion	30	
Anzahl verfeinerter Parameter	40	
R_{exp}	3,28	
R_{wp}	4,93	
R_p	3,23	
GOF	1,50	

Tabelle 15: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR429) im Vergleich mit der Literatur^[87].

Probe	AR429			Literatur ^[87]		
Summenformel	$\text{Ca}_{3,24}\text{B}_2\text{C}_6$			$\text{Ca}_{0,92}\text{B}_2\text{C}_6$		
Atom	Ca	B	C	Ca	B	C
Wyckoff-Position	$1a$	$2d$	$2d$	$1a$	$2d$	$2d$
x/a	0	$1/3$	$1/3$	0	$1/3$	$1/3$
y/b	0	$2/3$	$2/3$	0	$2/3$	$2/3$
z/c	0	$1/2$	$1/2$	0	$1/2$	$1/2$
Auslenkungsparameter	0,005(1)	0,005(1)	0,005(1)	0,034(2)	0,0050(6)	0,0050(6)
Besetzungsfaktor	0,80(1)	$1/4$	$3/4$	0,239(1)	$1/4$	$3/4$

Zur weiteren strukturellen Aufklärung der Phase wurden sowohl Hochtemperatur- als auch Tieftemperatur-röntgenpulverdiffraktometrische Messungen an $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ -Proben durchgeführt. Die Tieftemperatur-Messung (AR416) wurde bei $-120\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930\text{ \AA}$) durchgeführt und ist im Vergleich zu den Literatur- und Raumtemperatur-Daten in Abbildung 42 gezeigt. In der Tieftemperatur-Messung ist kein Anzeichen für eine strukturelle Änderung der Phase von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ zu finden.

Die Hochtemperatur-Messung (AR420) wurde bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930\text{ \AA}$) durchgeführt und ist im Vergleich zu den Literatur- und Raumtemperatur-Daten in Abbildung 43 gezeigt. Es fällt auf, dass bei hohen Temperaturen ein Reflex auftaucht, der eindeutig elementarem Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Dies bestätigt die Annahme, dass im

ursprünglich amorphen Anteil der Probe Kohlenstoff als Nebenprodukt war. Aus dem Hochtemperatur-Diffraktogramm konnten keine zusätzlichen Informationen bezüglich der Struktur von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ erhalten werden. Die Phase ist zwischen $-120\text{ }^\circ\text{C}$ und $700\text{ }^\circ\text{C}$ stabil.

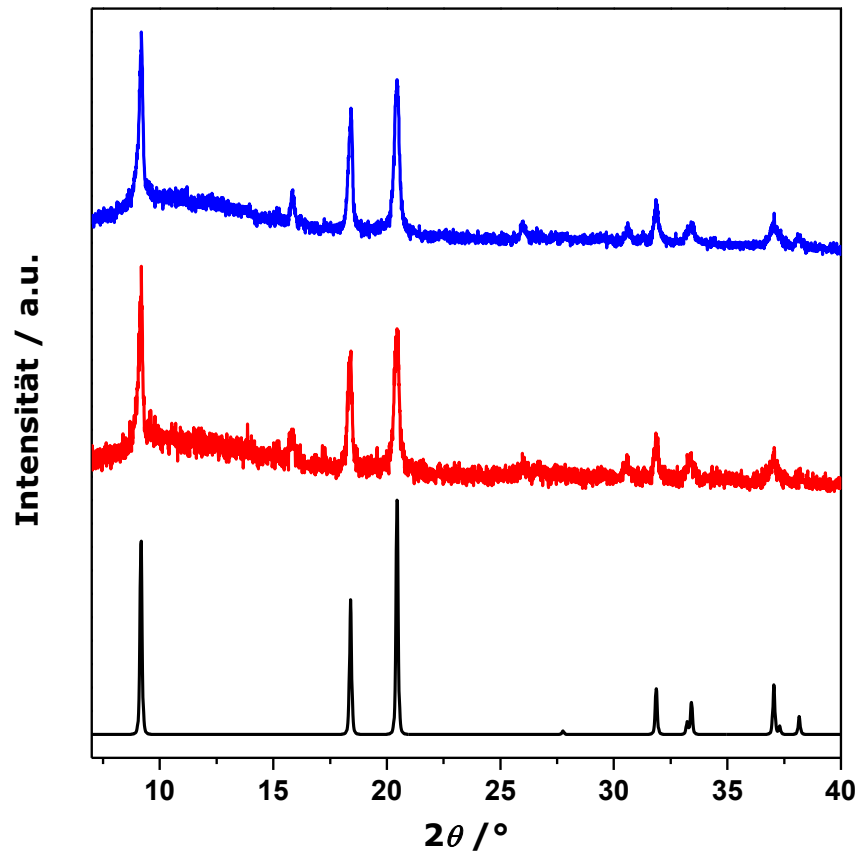


Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416) bei Raumtemperatur (rot) und bei $-120\text{ }^\circ\text{C}$ (blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_6 ^[87] (schwarz).

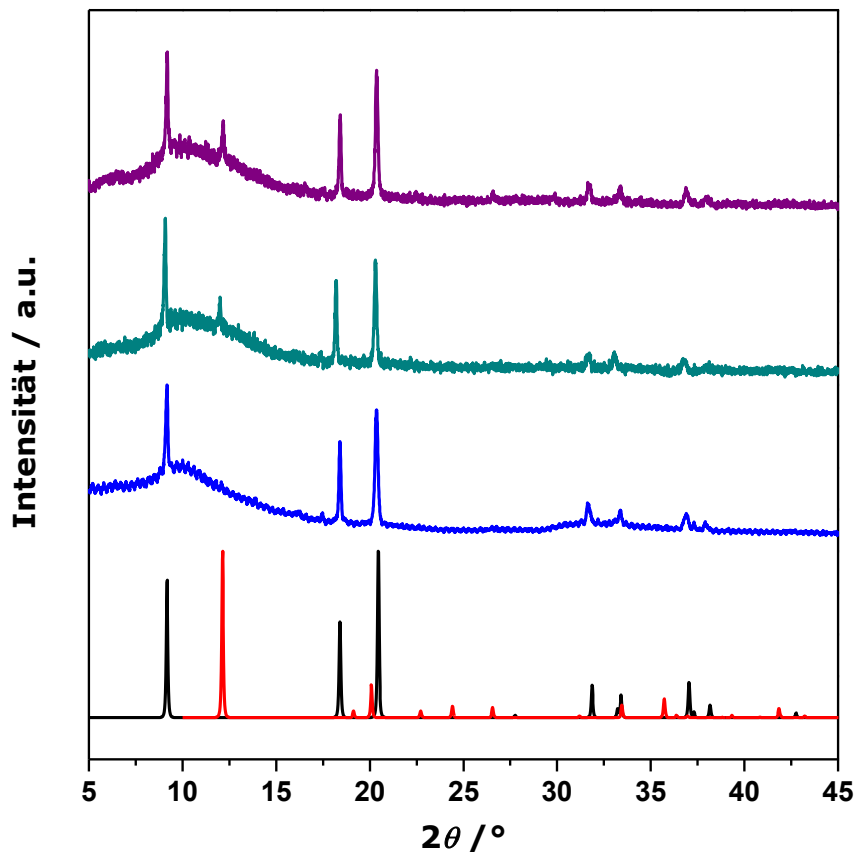


Abbildung 43: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR420) bei Raumtemperatur (blau), bei 700 °C (cyan) sowie nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur (violett) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_6 ^[87] (schwarz) und Graphit (rot).

3.2.5.2 Verdichtung

Das pulverförmige Volumenmaterial wurde in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen, die für die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften geeignet waren, verdichtet. Die Durchführung der SPS-Experimente erfolgte analog zur Verdichtung von CaB_2C_2 . Die Sintertemperatur von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ betrug ca. 1200 °C. In Abbildung 44 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs für $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ gezeigt.

Nach erfolgter Verdichtung wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ nach dem SPS-Prozess ist in Abbildung 45 gezeigt und bestätigt die Stabilität der Phase. Ein Reflex ($2\theta = 46^\circ$) weist eine andere Intensität auf im Vergleich zu den nach der Synthese aufgenommenen Daten auf. Dieser Unterschied verschwindet nach dem Pulverisieren des Presslings nach den thermoelektrischen Messungen, weshalb von einer anisotropen Ausrichtung der Kristallite im Pressling ausgegangen werden kann. In der verdichteten

Probe (AR416) wurden keine zusätzlichen Reflexe, die auf das Kristallisieren von Nebenprodukten oder nichtumgesetzten Edukten hindeuten könnten, beobachtet.

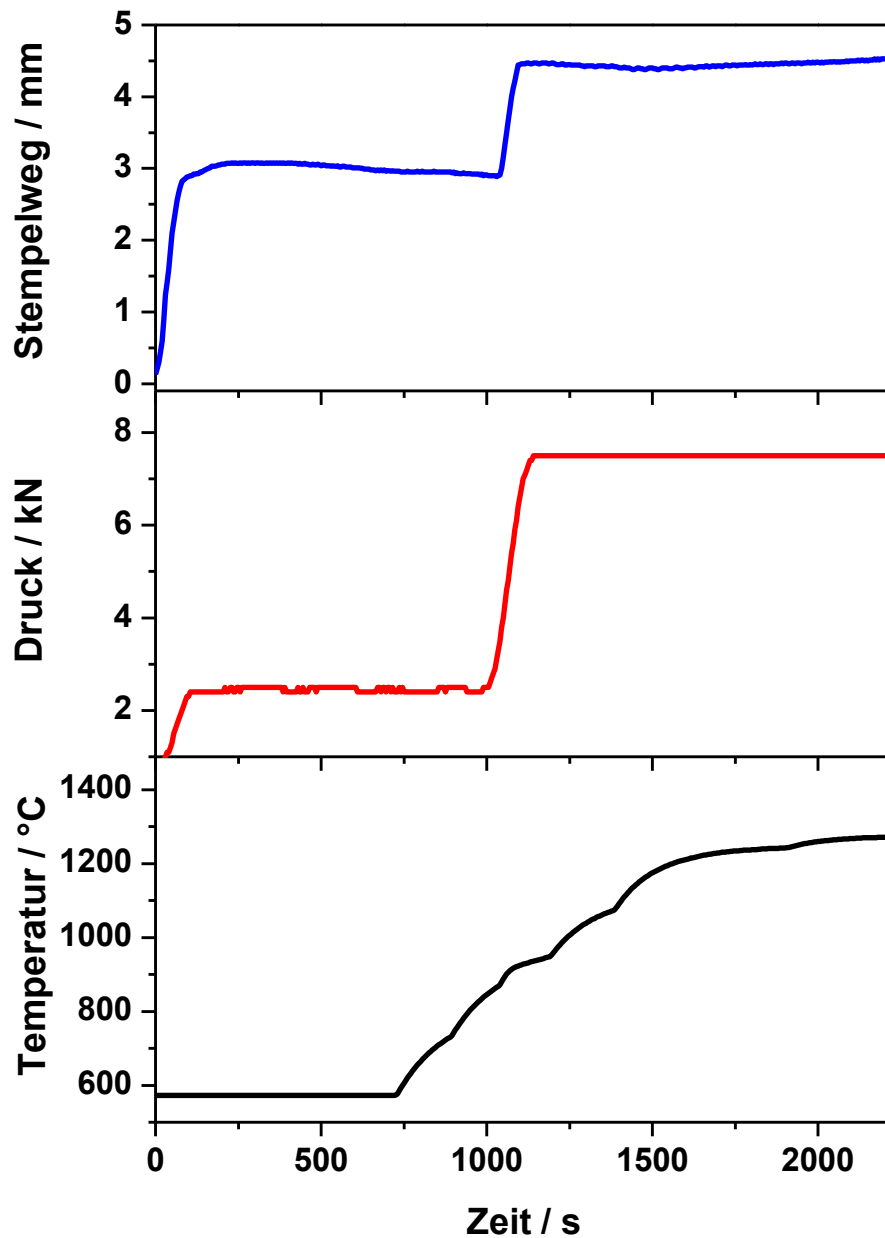


Abbildung 44: Pressvorgang für $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$; blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

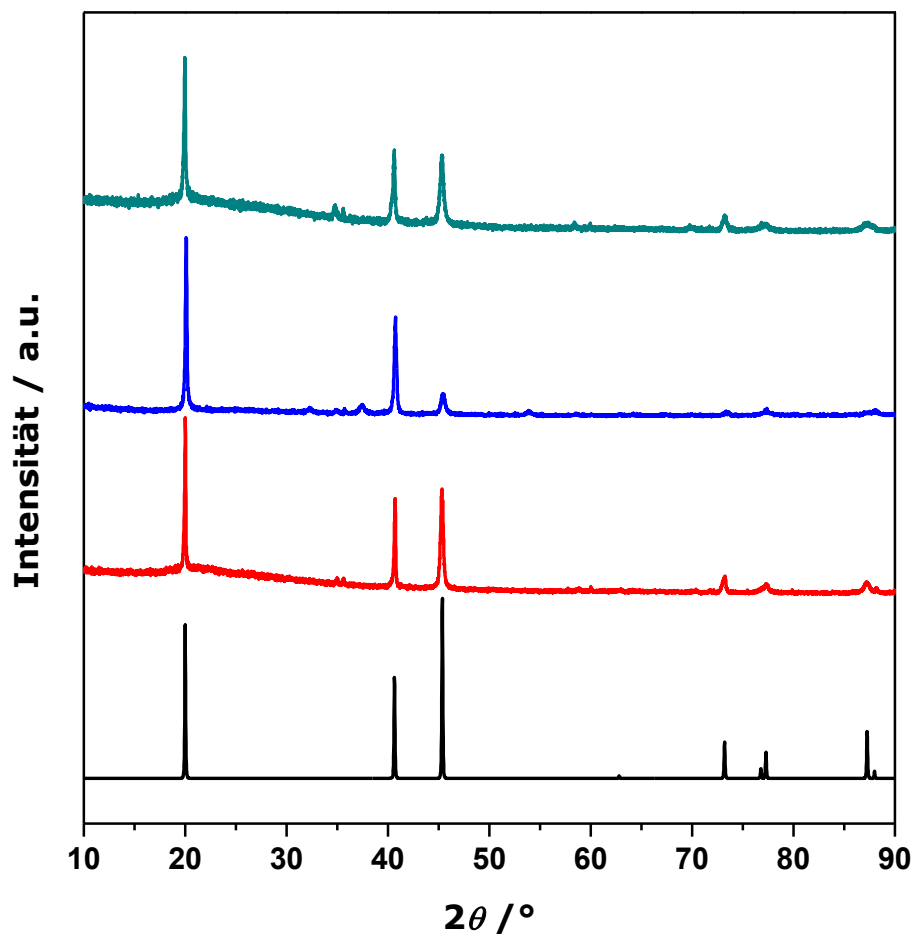


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ nach der Synthese (rot), nach dem Verdichten (blau) und nach den thermoelektrischen Messungen (cyan) im Vergleich mit den Literaturdaten^[87] von CaB_2C_6 (schwarz).

3.2.5.3 Thermoelektrische Charakterisierung

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an der kompaktierten Probe. Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 800 °C gemessen. Nach der Messung im LSR-3-Messstand wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei konnte oberflächlich CaO nachgewiesen werden, das durch Polieren der Oberfläche entfernt wurde. Aufgrund der Empfindlichkeit von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ gegen Luft bzw. Feuchtigkeit wurde auf einen zweiten Messzyklus im LSR-3-Messstand verzichtet und direkt die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings wurden für die Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie die Messung der Wärmekapazitäten mittels DSC verwendet. Die Dichte betrug $2,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und unterscheidet sich deutlich von der kristallographisch

berechneten Dichte ($3,57 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) der Reinphase mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$. Da die Probenzusammensetzung aufgrund der Einwaage insgesamt nahe CaB_2C_6 liegen sollte, ist der Vergleich zur kristallographischen Dichte von CaB_2C_6 ($2,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) daher sinnvoller. Generell zeigt die ermittelte Dichte eine sehr gute Verdichtung von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ in der SPS. Aus den Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften sind in Abbildung 47 gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 47 gezeigt. Die thermoelektrische Güte von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ ist im Vergleich zu CaB_2C_2 eine Dimension geringer und liegt im Bereich von CaB_2C_4 . Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ebenfalls im Bereich zwischen typischen Metallen und Halbmetallen. Die negativen Seebeck-Koeffizienten identifizieren $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ als *n*-Typ-Leiter.

In allen Messungen bis auf die der spezifischen Wärmekapazität gibt es Auffälligkeiten der Messdaten im Bereich von 600 bis 700 °C. Diese können nicht durch eine Phasenumwandlung begründet werden, da sowohl die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme als auch die DSC-Kurve keine Auffälligkeiten aufwiesen. Da das Phänomen bei unterschiedlichen Messungen auftrat, ist es wahrscheinlich, dass es durch einen intrinsischen Effekt verursacht wird, der allerdings nicht aufgeklärt werden konnte. Denkbar ist allerdings auch, dass die Oxid-Schicht auf der Oberfläche, die sich während der Messung gebildet hat, einen Einfluss auf die Messungen besitzt.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurde die Probe erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Eine Rietveld-Anpassung von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416) nach der thermoelektrischen Charakterisierung ist in Abbildung 48 gezeigt. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Anpassung mit jenen direkt nach der Synthese ist in Tabelle 16 zusammenfassend aufgeführt. Hierbei sind keine signifikanten Abweichungen erkennbar, wodurch die Phasenstabilität von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften nachgewiesen wurde.

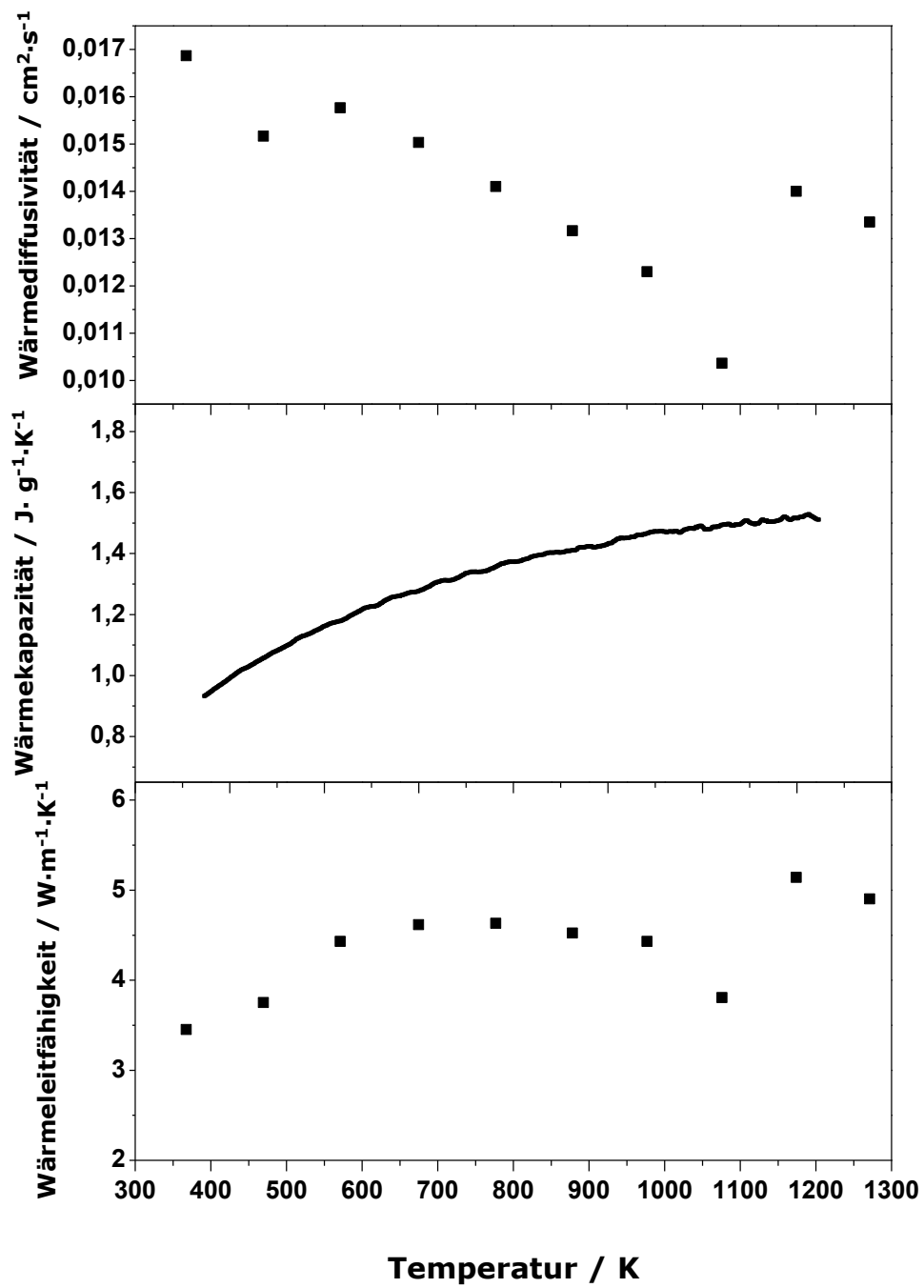


Abbildung 46: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416).

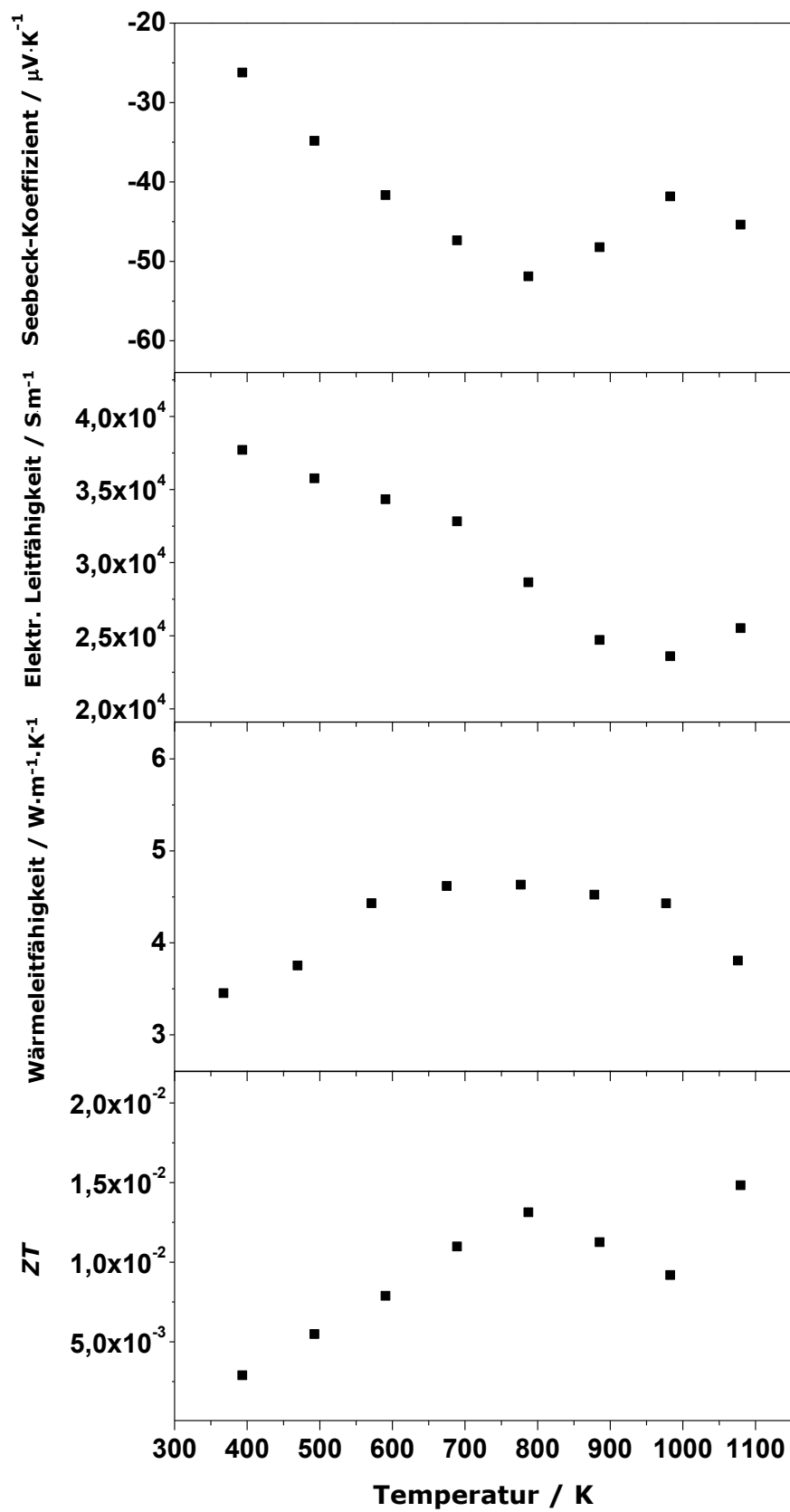


Abbildung 47: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416).

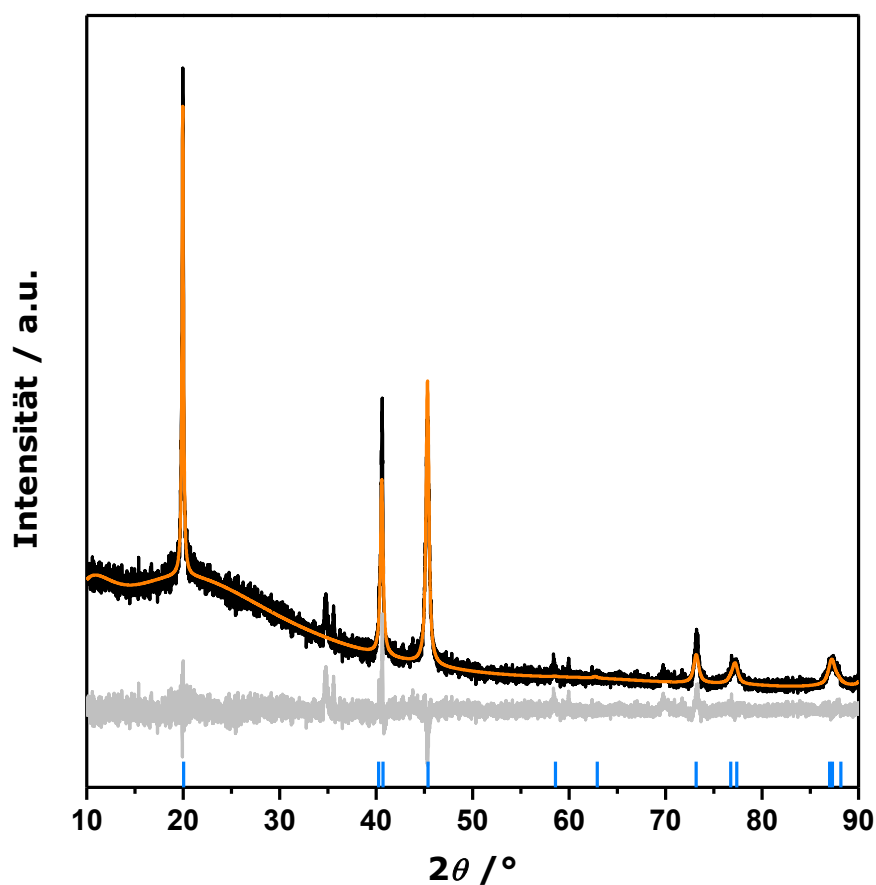


Abbildung 48: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416) nach den thermoelektrischen Messungen; schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[87] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, blauen Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phase $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$.

Tabelle 16: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (AR416) nach den thermoelektrischen Messungen (nach TE) im Vergleich zu den Ergebnissen nach der Synthese (vor).

Summenformel	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (nach TE)	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (vor TE)
Phasenanteil / Gew.-%	100	100
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	25,62(1)	25,62(3)
Gitterparameter / \AA	$a = 2,5835(2)$ $c = 4,4388(5)$	$a = 2,5847(9)$ $c = 4,4281(3)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,036(3)	
Ordnung der Untergrundsfunktion	15	
Anzahl verfeinerter Parameter	24	
R_{exp}	8,77	
R_{wp}	8,80	
R_{p}	6,52	
GOF	1,00	

3.2.6 Schlussfolgerungen

Die Calciumboridcarbide CaB_2C_2 und CaB_2C_4 konnten nahezu phasenrein und reproduzierbar als Volumenmaterial synthetisiert werden. Zudem konnte $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ hergestellt werden. Alle Calciumboridcarbide wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert.

Für die in der Literatur als CaB_2C_6 beschriebene Verbindung wurde ein Besetzungsfaktor für die Calciumatom-Position von 0,8 statt 0,23 gefunden. Hieraus resultiert eine Summenformel von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$.

Die Calciumboridcarbide konnten erfolgreich durch Spark Plasma Sintern unter Phasenerhalt verdichtet werden und anschließend thermoelektrisch charakterisiert werden. CaB_2C_4 und $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ wurden bis 800 °C und CaB_2C_2 bis 1000 °C untersucht. Der Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften der drei Phasen ist in Abbildung 49 gezeigt. CaB_2C_2 stellt in Bezug auf Thermoelektrik das interessanteste Calciumboridcarbid dar. Es weist einen ZT -Wert von ca. 0,25 bei 1000 °C auf, wobei der maximale ZT -Wert noch nicht erreicht wurde. Daher zeigt es gerade für den Hochtemperatur-Bereich (> 1000 °C) Potential für thermoelektrische Anwendungen. Nach Optimierung der Ladungsträgerkonzentration durch Dotierung oder Substitution sollte es möglich sein, den ZT -Wert positiv zu beeinflussen.

Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazitäten von CaB_2C_2 wurde auf eine Phasenumwandlung bei ca. 470 °C gefunden. Diese Phasenumwandlung konnte schließlich mit Hilfe von Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Die neue Hochtemperatur-Phase von CaB_2C_2 weist statistisch verteilte B- und C-Atome innerhalb der B-/C-Schichten auf und kristallisiert in der Raumgruppe $P4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 3,7843 \text{ \AA}$ und $c = 3,7375 \text{ \AA}$.

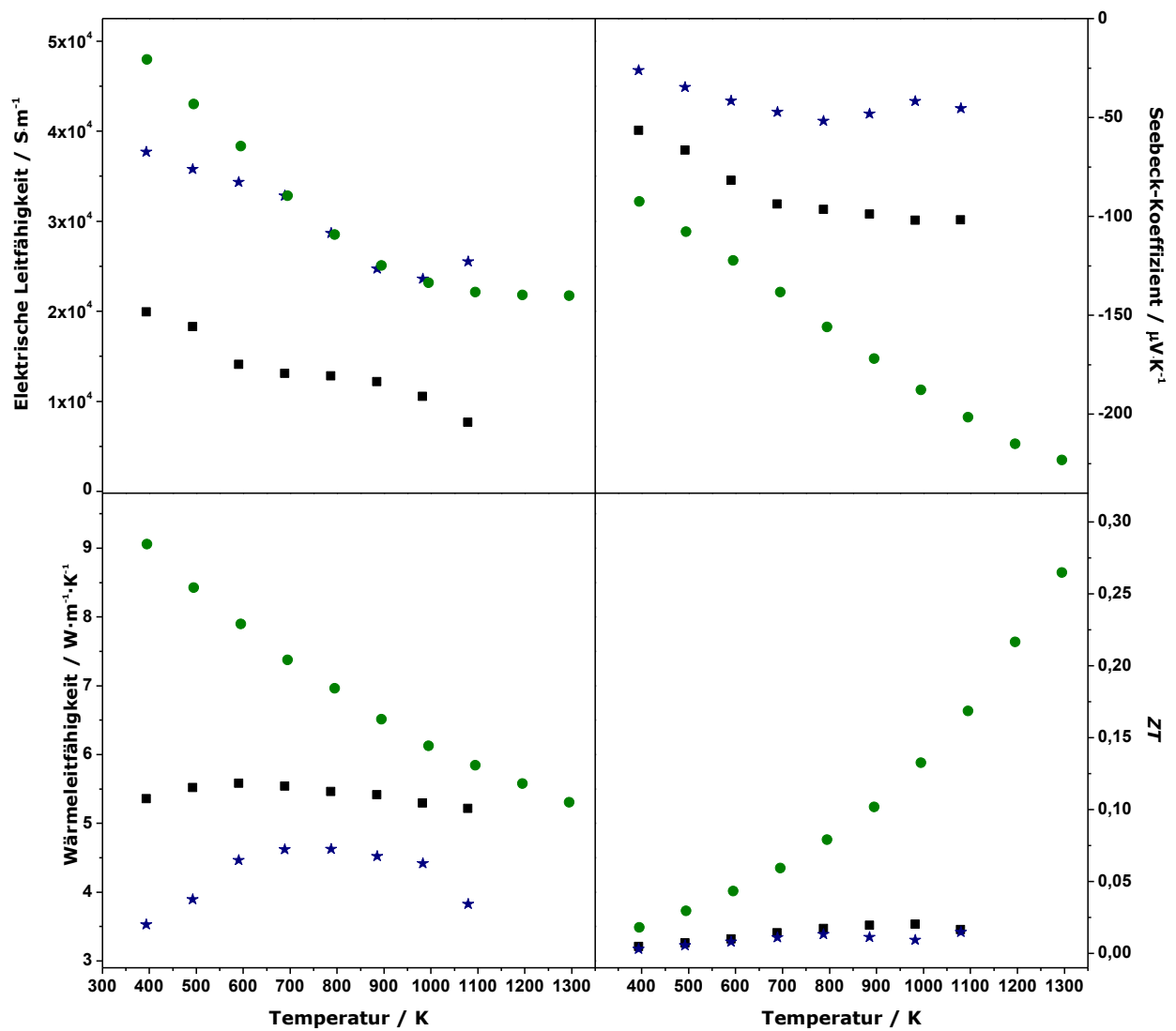


Abbildung 49: Vergleich der thermoelektrischen Eigenschaften und der thermoelektrischen Güte von CaB_2C_2 (grüne Kreise), CaB_2C_4 (schwarze Quadrate) und $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$ (blaue Sterne).

3.3 Magnesiumboridcarbide

3.3.1 Stand der Literatur

Magnesiumboridcarbide sind analog zu den Calciumboridcarbiden aufgrund der schichtförmig aufgebauten Strukturen eine interessante Verbindungsklasse. Nicht zuletzt durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitfähigkeit in MgB_2 ($T_c = 39 \text{ K}$)^[89] rückten schichtartige Verbindungen und deren physikalische Eigenschaften in den Fokus der Forschung. MgB_2 , bestehend aus Magnesiumatom- und Boratom-Schichten, kristallisiert im Aluminiumdiborid-Typ. Die Struktur der Boratom-Schichten in MgB_2 entspricht jener von Graphit. Eine Dotierung von MgB_2 bereits mit kleinen Mengen Kohlenstoff verringert die Sprungtemperatur.^[90] Generell sind jedoch Verbindungen mit Graphit-ähnlichen B/C-Schichten, wie sie beispielsweise in dem einzigen literaturbekannten Magnesiumboridcarbide, MgB_2C_2 , zu finden sind, in Bezug auf potentielle Supraleitfähigkeit weiter von großem Interesse.

MgB_2C_2 wurde erstmals von WÖRLE und NESPER synthetisiert und die Kristallstruktur an Einkristallen gelöst.^[91-92] Hierzu wurde ein stöchiometrisches Gemenge aus Bor und Kohlenstoff mit einem dreifachen Überschuss an Magnesium 10 h bei 1500°C in einem gasdicht geschlossenen Niobtiegel umgesetzt. Der Überschuss an Magnesium wurde anschließend durch Sublimation entfernt. MgB_2C_2 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Cmca$ mit den Gitterparametern $a = 10,922(2) \text{ \AA}$, $b = 9,461(2) \text{ \AA}$ und $c = 7,459(1) \text{ \AA}$.^[91] Die Kristallstruktur besteht aus leicht gewellten, hexagonalen B/C-Schichten und ist in Abbildung 50 gezeigt. Sie unterscheidet sich somit grundlegend von der LaB_2C_2 - bzw. CaB_2C_2 -Struktur.

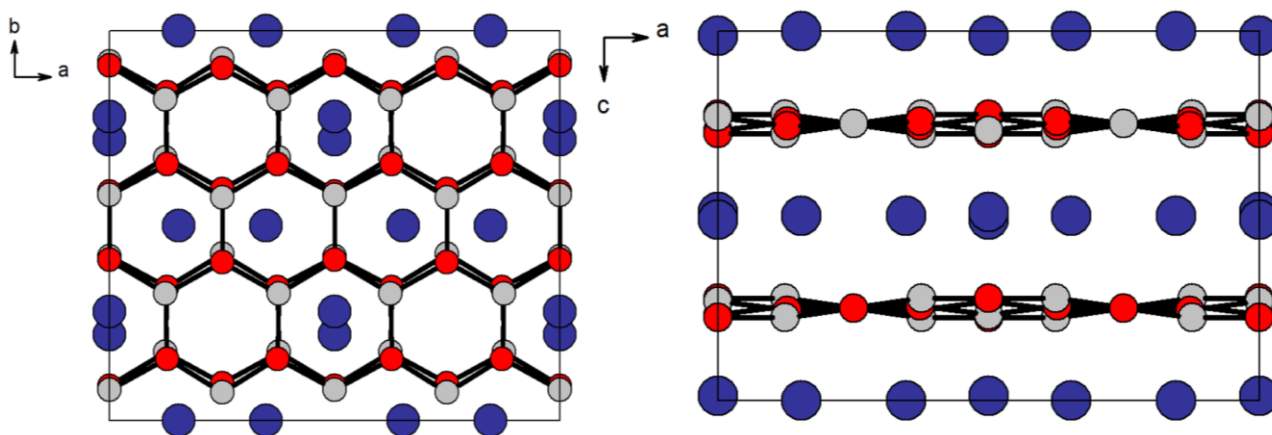


Abbildung 50: Kristallstruktur von MgB_2C_2 mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der c-Achse, rechts: Blick entlang der b-Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Magnesiumatome.^[91]

2010 wurde, ebenfalls von WÖRLE und NESPER et al., eine Hochdruckmodifikation von MgB_2C_2 bei 9 GPa gefunden und deren Kristallstruktur mithilfe von Pulverdaten gelöst.^[93]

MgB_2C_2 zeigt halbleitende Eigenschaften von 4 K bis Raumtemperatur^[91]. Theoretische Berechnungen zufolge weist es eine indirekte Bandlücke von 2,5 eV auf.^[94] Weitere theoretische Arbeiten über die elektronische Struktur von MgB_2C_2 wurden in Hinblick auf mögliche Supraleitfähigkeit durchgeführt. Sie beschreiben Bandstrukturen von MgB_2C_2 , die der von MgB_2 sehr ähnlich sein sollen. Durch Verschiebung des Fermi-Niveaus sollte es möglich sein, supraleitendes Verhalten zu generieren. Eine denkbare Möglichkeit zur Verschiebung des Fermi-Niveaus wäre die Lochdotierung, zum Beispiel durch Substitution von Magnesiumatomen durch Alkalimetallatome (Li, Na).^[95-97] Experimentelle Arbeiten von MORI und MUROMACHI zur Lochdotierung durch den Einbau von Lithium oder Natrium in MgB_2C_2 waren allerdings nicht erfolgreich.^[98] Neueste experimentelle Arbeiten beschreiben die Synthese von nanostrukturiertem MgB_2C_2 über eine solvothermale Route.^[99] Die thermoelektrischen Eigenschaften von MgB_2C_2 wurden bisher noch nicht bestimmt und sind aufgrund des beschriebenen halbleitenden Verhaltens interessant.

Neben MgB_2C_2 sind bislang im System Mg-B-C ausschließlich Magnesiumcarbaboride wie $\text{MgB}_{12}\text{C}_2$ ^[100] oder $\text{Mg}_2\text{B}_{24}\text{C}$ ^[101] experimentell zugänglich. Allerdings existiert eine theoretische Arbeit über die ternäre Verbindungsklasse MB_2C_4 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{La}, \text{Ce}$) von HALET et al. In dieser wurden erste grundsätzliche Theorien bezüglich schichtartigen, hexagonalen Strukturen vorgestellt.^[85] Da CaB_2C_4 experimentell zugänglich ist,^[87] stellt sich die Frage, ob die anderen drei Phasen ebenfalls synthetisiert werden konnten. Die Existenz von CeB_2C_4 bzw. LaB_2C_4 ist höchst umstritten, da beide Phasen zwar von MARKOVSKII im Jahre 1965 erwähnt wurden,^[102] allerdings keine experimentellen Arbeiten veröffentlicht wurden und es keine Informationen zur Kristallstruktur beider Phasen gibt. Zu MgB_2C_4 gibt es keine weiteren Veröffentlichungen. Zusätzlich zu MgB_2C_4 wurde von HALET die theoretische Existenz einer MgB_2C -Phase vorausgesagt, deren Kristallstruktur ähnlich zu jener von ScB_2C sein soll.^[103]

Aufgrund der besonders interessanten physikalischen Eigenschaften von MgB_2 und MgB_2C_2 stellt sich daher die Frage, ob MgB_2C und MgB_2C_4 existieren bzw. experimentell zugänglich sind.

3.3.2 Synthese der Magnesiumboridcarbide

3.3.2.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen der Magnesiumboridcarbide fast ausschließlich im Hochfrequenz-Induktionsofen durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien dienten hierbei die Elemente

bzw. kommerziell erhältliches MgB_2 . In Tabelle 17 sind Informationen zu den verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 17: Chemikalien zur Synthese der Magnesiumboridcarbide.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Mg	Alfa Aesar	Pulver (-325 mesh)	99,8	Mg
MgB_2	Chempur	Pulver	96	MgB_2
B (amorph)	Pavezyum Kimya San	Pulver (<250 nm)	98,5	B (am., PKS)
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
C	Merck	Pulver	99,9995	C

Die Synthesebedingungen für Magnesiumboridcarbide wurden sowohl von der Versuchsvorschrift von MgB_2C_2 ^[91] als auch von denen der Calciumboridcarbide angeleitet. Die Umsetzungen erfolgten hauptsächlich mit den Elementen, allerdings wurde auch MgB_2 als Edukt eingesetzt. Aufgrund der niedrigen Siedetemperatur von Magnesium wurden vorwiegend geschlossene Tantaltiegel verwendet. Um eine Reaktion mit dem Tantaltiegel zu vermeiden, wurden zudem Bornitrid-Innentiegel eingesetzt. Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Magnesium sowie der Magnesiumboridcarbide wurden alle Vorbereitungs-, Synthese- und Nachbereitungsschritte unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die pulverförmigen Edukte wurden, wenn nicht explizit darauf hingewiesen, in einer Reibschale homogenisiert, in den Bornitridtiegel eingefüllt und dieser in den Tantaltiegel überführt. Anschließend wurde dieser im elektrischen Lichtbogenofen unter Argon gasdicht verschlossen. Bei den Synthesen von Magnesiumboridcarbiden wurde eine konstante Heizrate von 0,5 A/3 min für alle Temperaturplateaus verwendet. Nach Beendigung der thermischen Behandlung wurden die Proben durch das direkte Ausschalten des Generators abgeschreckt. Abschließend wurden die Tantaltiegel wieder in den Handschuhkasten überführt, geöffnet, die erhaltenen Produkte zu feinem Pulver verrieben und Kapillaren zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung befüllt.

Generell ist anzumerken, dass die Ansatzgröße so gewählt wurde, dass die erwartete Produktmenge ausreichte, um folgende Schritte wie röntgendiffraktometrische Untersuchungen sowie die Verdichtung für die Bestimmung der thermoelektrischen Güte durchführen zu können.

3.3.2.2 Optimierung der Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Neben den Reaktionsbedingungen wurden zur Synthese der Magnesiumboridcarbide ebenfalls die molaren Einwaageverhältnisse variiert. Diese sind in Tabelle 18 aufgeführt. Neben der Synthese der literaturbekannten Phase MgB_2C_2 wurden orientierende Versuche zu den theoretisch

vorhergesagten Phasen MgB_2C_4 und MgB_2C durchgeführt. Zu letzterer wurde nur in einem Experiment mit stöchiometrischer Einwaage Indizien für eine mögliche Existenz gefunden. Diese Indizien basieren auf unerklärbaren Reflexen in einem Produktgemisch. Dagegen wurde bei der Synthese von MgB_2C_4 ein wiederkehrendes Reflexmuster gefunden, das keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnte. Das Reflexmuster ähnelt dem von CaB_2C_4 , allerdings wird die neue Phase aufgrund der erhaltenen Ergebnisse aus der Syntheseoptimierung nicht wie vorhergesagt als MgB_2C_4 sondern als $\text{Mg}_{1,8}\text{B}_6\text{C}_6$ bzw. $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ deklariert.

Die durchgeführten Umsetzungen sind mit den Reaktionsbedingungen in Tabelle 19 zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 18: Einwaagen und molare Mengenverhältnisse für die Synthesen der Magnesiumboridcarbide.

Zielverbindung	Einwaage- Bezeichnung	Einwaageverhältnis Mg:B:C	$m(\text{Mg}) / \text{g}$	$m(\text{B}) / \text{g}$	$m(\text{C}) / \text{g}$	$m(\text{MgB}_2) / \text{g}$
MgB_2C_2	43_2	1:2:2	0,1216	0,1082	0,1202	-
	43_5	2:2:2	0,2433	0,1082	0,1202	-
	43_9	1,25:2:2,1	0,1520	0,1082	0,1262	-
	43_10	1,07:2:2	0,1302	0,1082	0,1202	-
	47_1	1:2:2	-	-	0,1202	0,2298
	47_3	2:2:2	0,139	-	0,1374	0,2626
	47_4	1:2:2	-	-	0,1374	0,2626
MgB_2C	43_14	1,1:2:1	0,1615	0,1306	0,0725	-
MgB_2C_4	43_1	1:2:4	0,0905	0,0805	0,1789	-
	43_4	2:2:4	0,1811	0,0805	0,1789	-
	43_6	1,25:2:4	0,1132	0,0805	0,1789	-
	43_7	1:1,5:2,5	0,1216	0,0811	0,1502	-
	43_8	1:1,9:2,1	0,1216	0,1028	0,1262	-
	43_11	1:1,9:2	0,1216	0,1028	0,1202	-

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen für die Synthese der Magnesiumboridcarbide.

Ziel	Ansatz	Einwaage	Chemikalien	Tiegelkombination	T_1 / °C	t_1 / h	T_2 / °C	t_2 / h
MgB₂C₂	ATS9	43_5	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1400	4,5	-	-
	ATS21	43_4	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel**	1800	0,5	-	-
	ATS32	43_9	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in C-Tiegel	900	1	1450	3
	ATS37	43_10	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel**	1500	1	-	-
	ARMS4	47_3	MgB ₂ , C, Mg*	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1300	2	-	-
	ARMS5	47_3	MgB ₂ , C, Mg*	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1450	3	1600	0,25
	ARMS6	47_4	MgB ₂ , C*	Graphit-Matrize	1800	0,25	-	-
	ARMS7	47_3	MgB ₂ , C, Mg*	Glaskohlenstoff-Tiegel	1000	1	1300	3
	ARMS18	43_5	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1450	2,5	-	-
MgB₂C	ARMS14	43_14	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1800	1	-	-
MgB₂C₄	AR431	43_1	Mg, B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1800	4	-	-
	AR448	43_1	Mg, B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1550	7	-	-
	ATS8	43_4	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1400	4,5	-	-
	ATS20	43_6	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel**	1450	0,83	-	-
	ATS28	43_7	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1700	3	-	-
	ATS29	43_8	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1700	3	-	-
	ATS38	43_11	Mg, B (PKS), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1800	3	-	-
	AR432	43_2	Mg, B (P1), C	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1600	7	-	-
	ATS41	47_1	MgB ₂ , C*	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1600	5	-	-
	ATS46	47_1	MgB ₂ , C*	BN-Tiegel in Ta-Tiegel	1800	0,08	-	-

*MgB₂ + C in der Kugelmühle homogenisiert

**Tiegel während der thermischen Behandlung aufgegangen

Unter Verwendung eines Überschusses an Magnesium konnte, wie bereits in der Literatur berichtet,^[91] gezielt MgB₂C₂ hergestellt werden. Es wurde zunächst das molare Einwaageverhältnis Mg : B : C = 2 : 2 : 2 gewählt. Der Überschuss an Magnesium musste nach der thermischen Behandlung über Sublimation im Vakuum bei ca. 900 °C entfernt werden. Hierzu wurde ein kleines Loch in den Deckel des Tantaliegels gebohrt und der Tiegel anschließend erneut im Hochfrequenz-Induktionsofen im Vakuum thermisch behandelt. Das dunkelgraue Pulver war nahezu phasenreines MgB₂C₂. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 51 gezeigt und zeigt als Verunreinigung Magnesiumoxid. Die Bildung von MgO sollte eigentlich durch das Vorbereiten der Probe im Handschuhkasten und durch das Durchführen der Reaktion im geschlossenen Tantaliegel verhindert werden. Da die Bildung von MgO während der Synthesen der Magnesiumboridcarbide

öfters auftrat, ist es durchaus möglich, dass die eingesetzte Magnesiumquelle Sauerstoffverunreinigungen aufwies.

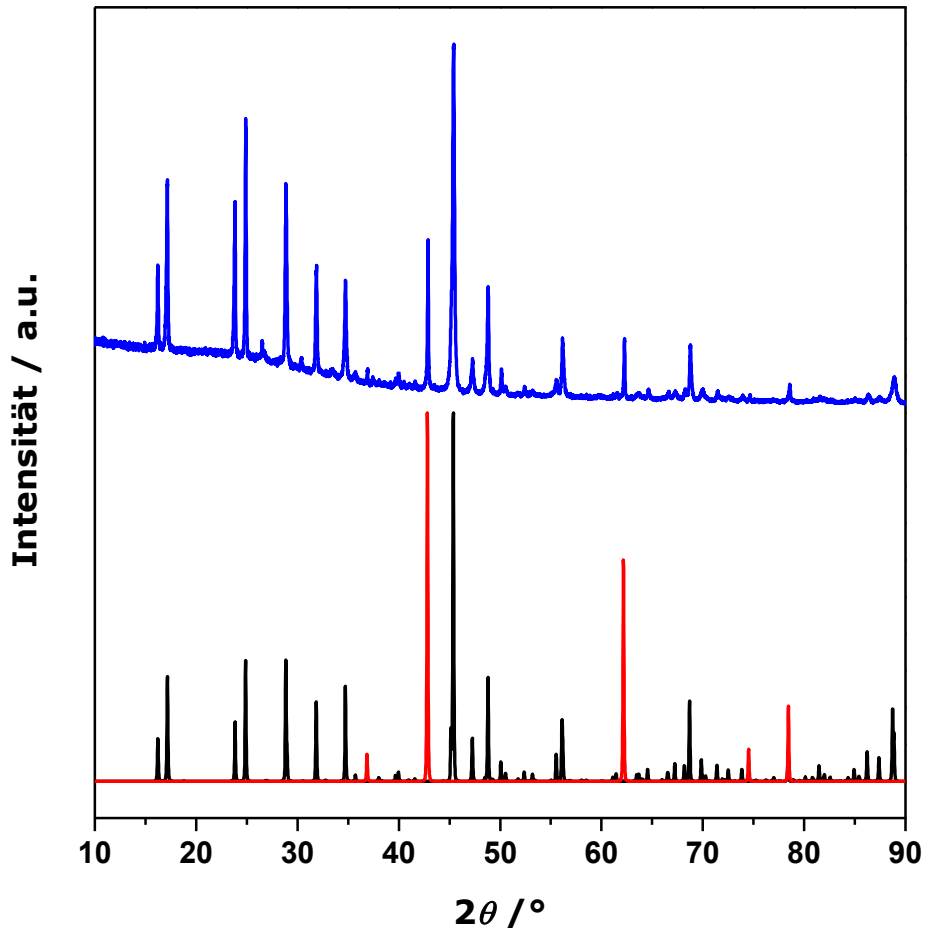


Abbildung 51: Röntgenpulverdiffraktogramm von MgB₂C₂ (ATS9) im Vergleich mit den Literaturdaten von MgB₂C₂^[91] (schwarz) und MgO^[104] (rot).

Abbildung 52 stellt die Röntgenpulverdiffraktogramme einer Versuchsserie zur Verringerung des Magnesiumüberschusses mit Einwaagen von Mg : B : C = 2 : 2 : 2 bis 1 : 2 : 2 dar. In allen Proben bis auf die, für die stöchiometrisch eingewogen wurde, konnte MgB₂C₂ nahezu phasenrein erhalten werden. Bei ATS37 liegt neben MgO Kohlenstoff (Reflex bei ca. 26 °2 θ) als Verunreinigung vor. Das Reflexmuster der stöchiometrisch eingewogenen Probe konnte keiner bekannten Phase im System Mg-B-C bzw. Verunreinigungen zugeordnet werden.

Zur Vermeidung von Sauerstoffverunreinigungen wurde elementares Magnesium und Bor durch MgB₂ ersetzt. Zur Homogenisierung wurde MgB₂ mit Graphit gasdicht in der Kugelmühle behandelt. Da allerdings ein Magnesiumüberschuss benötigt wurde, musste noch elementares Magnesium

zugesezt werden. Dieser Schritt erfolgte schließlich im Handschuhkasten. Diese Veränderung führte zu vergleichbaren Proben, die allerdings auch MgO-Verunreinigungen aufwiesen.

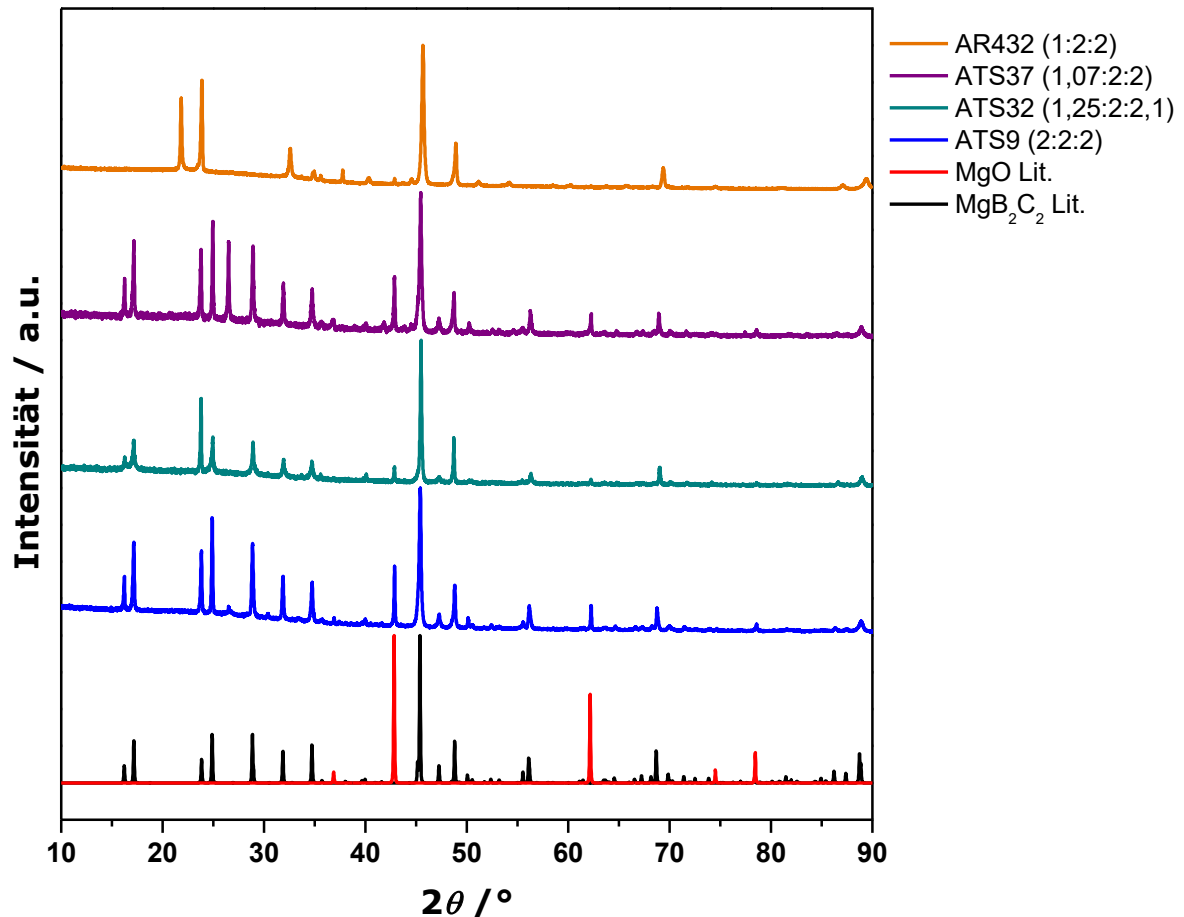


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgB₂C₂ mit unterschiedlichen Einwaageverhältnissen (Mg:B:C) im Vergleich mit den Literaturdaten von MgB₂C₂^[91] (schwarz) und MgO^[104] (rot). Blau: ATS9 (2:2:2), cyan: ATS32 (1,25:2:2,1), violett: ATS37 (1,07:2:2) und AR432 (1:2:2).

Neben der Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen wurde zusätzlich ein Versuch zur direkten Umsetzung in der SPS-Anlage durchgeführt. Hierbei wurden ebenfalls MgB₂ und Graphit als Edukte verwendet und auf überschüssiges Magnesium verzichtet. Die Matrize wurde unter 30 MPa innerhalb von fünf Minuten auf 1800 °C aufgeheizt und auf dieser Temperatur 15 Minuten gehalten. Anschließend wurden die Leistung und der Druck direkt weggenommen. Der Pressling wurde im Handschuhkasten aus der Matrize geholt und von der anhaftenden Graphitfolie befreit. Abschließend wurde er röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei ist anzumerken, dass beide Seiten des Presslings gemessen wurden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 53

gezeigt. Erstaunlicherweise zeigen die beiden Seiten des Presslings unterschiedliche Röntgenpulverdiffraktogramme. Zum einen sind die Reflexe von MgB_2C_2 deutlich zu erkennen, wobei der Reflex bei ca. $24^\circ 2\theta$ viel zu intensiv ist. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse könnten durch anisotrop vorliegende Kristallite im Pressling ähnlich wie bei CaB_2C_4 oder CaB_2C_6 erklärt werden. Allerdings kann das Phänomen ebenfalls mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm der anderen Seite erklärt werden. Diese zeigt keine Reflexe von MgB_2C_2 sondern das neue Reflexmuster, welches bei diesem Winkel einen intensiveren Reflex besitzt. MgO findet sich auf beiden Seiten als Verunreinigung wieder. Es scheint als würde der Pressling aus den zwei Mg-B-C-Phasen bestehen, die graduell ineinander übergehen. Dies kann, wie spätere Ergebnisse bestätigen, über den Verlust von Magnesium erklärt werden. Ein direkter struktureller Zusammenhang dieser beiden Phasen ist somit höchst wahrscheinlich.

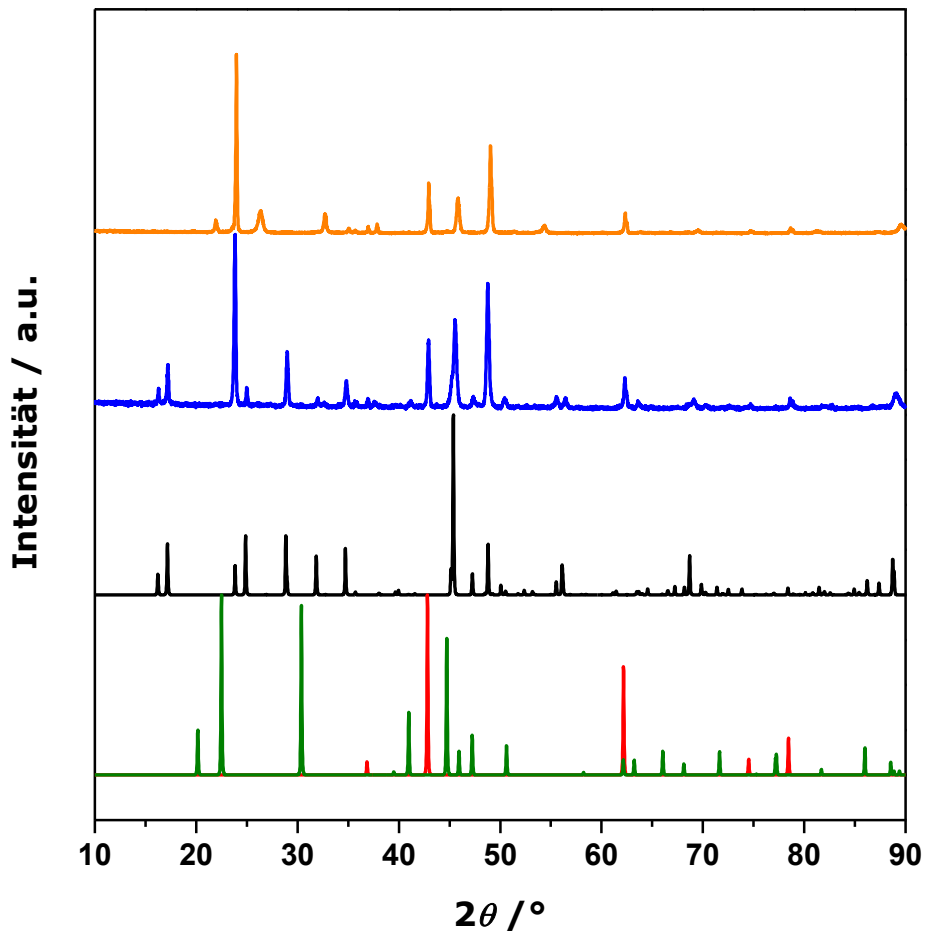


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme beider Seiten des Presslings von ARMS6 nach der Synthese durch SPS im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_4 ^[87] (grün), MgB_2C_2 ^[91] (schwarz) und MgO ^[104] (rot).

Neben der Syntheseoptimierung für MgB_2C_2 rückte vor allem das neu entdeckte Reflexmuster in den Fokus. Daher wurde durch Variation der Einwaage und Anpassung der Synthesebedingungen versucht, nähere Informationen zu der Zusammensetzung der neuen Phase zu erhalten. In Abbildung 54 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Versuchsserie zur Variation der molaren Einwaageverhältnisse bzw. Anpassung des Gehalts an Kohlenstoff und Bor von $\text{Mg} : \text{B} : \text{C} = 1 : 2 : 4$ bis hin zu $1 : 2 : 2$ gezeigt. Hierbei ist in allen Proben ein wiederkehrendes Reflexmuster zu erkennen. Vorhergesagt wurde die Existenz der Phase MgB_2C_4 sowie deren ähnliche Kristallstruktur zu CaB_2C_4 . Daher wurden zunächst die Reflexlagen von CaB_2C_4 mit dem gefundenen Reflexmuster verglichen. Wie in Abbildung 54 deutlich zu erkennen ist, sind beide Reflexmuster sehr ähnlich, weshalb davon ausgegangen wurde, dass es sich um eine neue Phase im System Mg-B-C mit verwandter Kristallstruktur zu CaB_2C_4 handelt.

Mithilfe der Variation der Einwaage sollten Informationen zur tatsächlichen Zusammensetzung der neuen Phase erzielt werden. Die Proben AR431 ($1 : 2 : 4$) und ATS28 ($1 : 1,5 : 2,5$) zeigen deutliche Graphitverunreinigungen, die durch Verringerung des Kohlenstoffanteils in den Proben ATS29, ATS38 und AR432 mit der molaren Eduktzusammensetzung von $\text{Mg} : \text{B} : \text{C}$ nahe $1 : 2 : 2$ eliminiert werden konnten. ATS38 und AR432 wiesen als einzige identifizierbare Nebenphase sehr geringe Anteile an Borcarbid auf. Zur genauen Untersuchung der Kristallstruktur wurden Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, die in Abschnitt 3.3.2.4 näher diskutiert werden. Es kann allerdings bereits festgehalten werden, dass das $\text{B} : \text{C}$ -Verhältnis in der neuen Phase im Mg-B-C-System nahe $1 : 1$ liegen muss und nicht wie in CaB_2C_4 oder der vorhergesagten Phase MgB_2C_4 bei $1 : 2$ liegt.

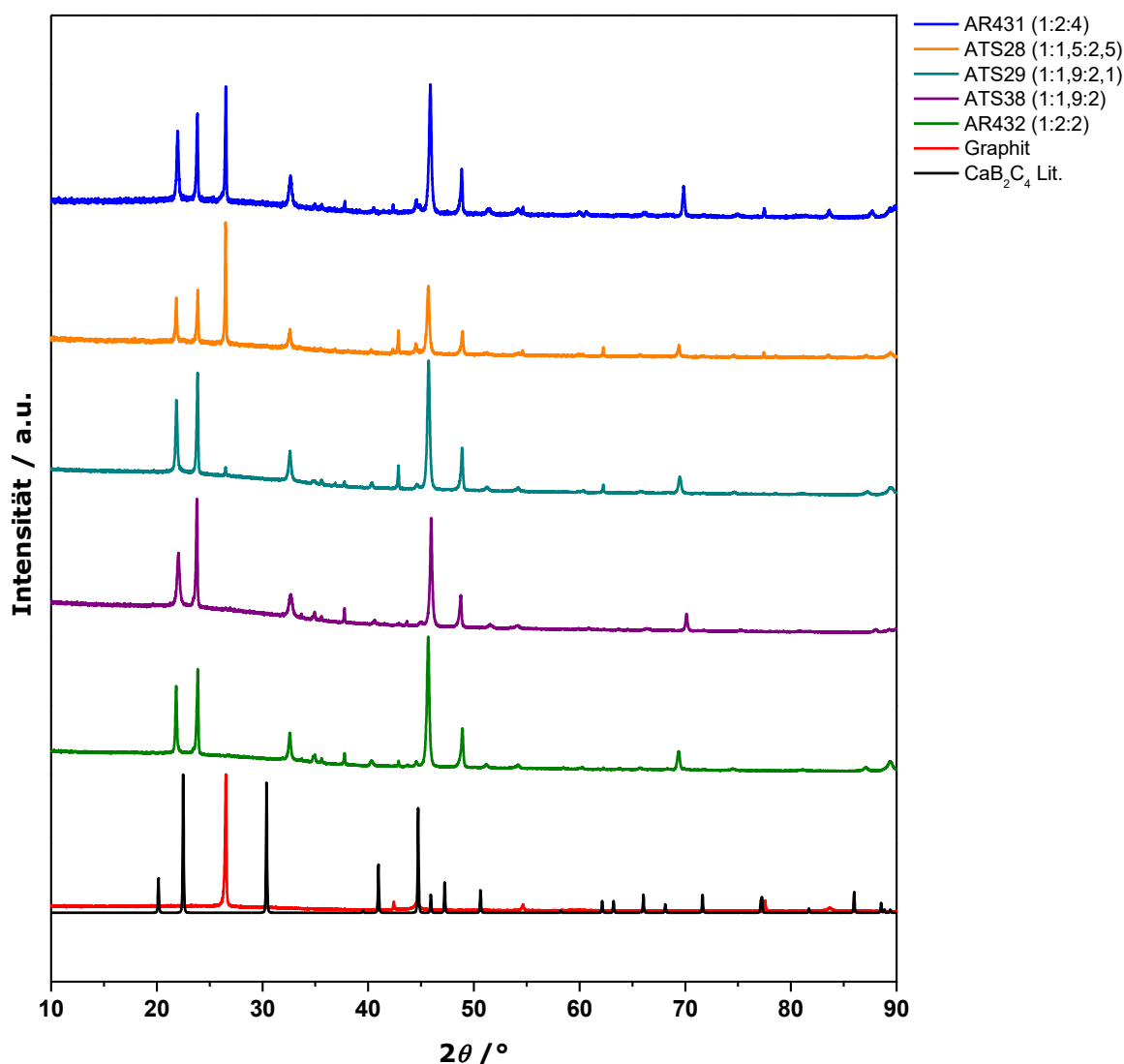


Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ mit unterschiedlichen Einwaageverhältnissen (Mg:B:C) im Vergleich mit Graphit (rot) und den Literaturdaten von CaB_2C_4 ^[87] (schwarz). Blau: AR431 (1:2:4), orange: ATS28 (1:1,5:2,5), cyan: ATS29 (1:1,9:2,1), violett: ATS38 (1:1,9:2) und grün: AR432 (1:2:2).

Die in Abbildung 54 gezeigten Ergebnisse der Versuchsserie zeigen die Reproduzierbarkeit der Synthese von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$. Ähnlich wie bei der Synthese von MgB_2C_2 traten wiederholt Magnesiumoxid-Verunreinigungen auf. Daher wurde auch MgB_2 als Edukt erprobt. Hierbei war der große Vorteil, dass kein Magnesiumüberschuss eingesetzt werden musste. Das Röntgenpulverdiffraktogramm nach Umsetzung (ATS41) von MgB_2 mit Graphit im Verhältnis $\text{Mg} : \text{B} : \text{C} = 1 : 2 : 2$ ist in Abbildung 55 dargestellt. Es war möglich $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ nahezu phasenrein herzustellen und MgO -Verunreinigungen zu eliminieren.

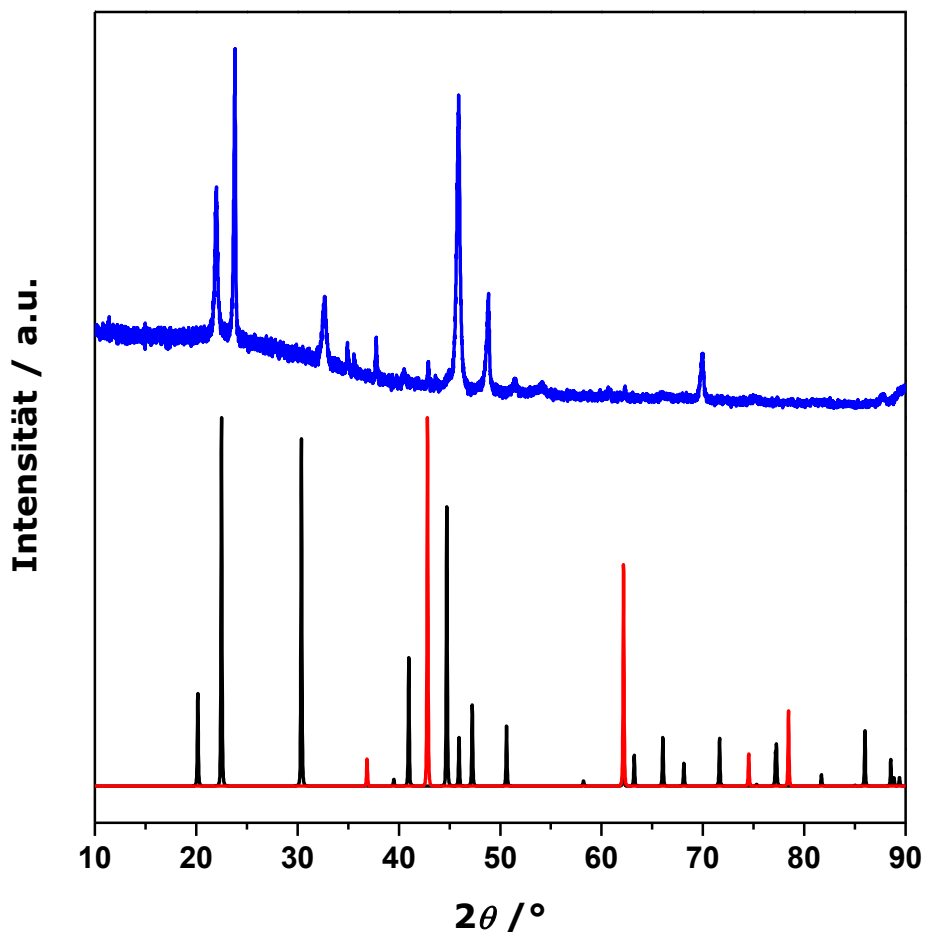


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (ATS41, blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von CaB_2C_4 ^[87] (schwarz) und MgO ^[104] (rot).

Es wurden noch weitere Versuche zur Synthese von MgB_2C_4 mit einem Überschuss an Magnesium durchgeführt. Hier sind die molaren Einwaageverhältnisse von $\text{Mg} : \text{B} : \text{C} = 2 : 2 : 4$ und $1,25 : 2 : 4$ zu nennen. Beide Umsetzungen lieferten als Hauptphase MgB_2C_2 und zeigten keine Anzeichen für eine andere Mg-B-C-Phase. Hieraus wird deutlich, dass MgB_2C_2 die stabilste Phase bei Synthesen mit überschüssigem Magnesium darstellt.

Weiterhin wurden orientierende Versuche zur Synthese von MgB_2C durchgeführt. Hierzu wurden die Elemente stöchiometrisch eingewogen und im Hochfrequenz-Induktionsofen bei 1800 °C eine Stunde umgesetzt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes dieser Umsetzung (ARMS14) ist in Abbildung 56 gezeigt. Die Probe beinhaltet MgB_2C_2 als Hauptphase sowie MgO als identifizierbare Verunreinigung. Neben den Reflexen dieser Phasen liegen weitere Reflexe vor, die keiner bekannten Phase in dem untersuchten System sowie keiner möglichen Verunreinigung zugeordnet werden können. Wird nun das Reflexmuster der bekannten Phase ScB_2C als Vergleich

herangezogen, ist zu erkennen, dass die beiden Hauptreflexe dieser Phase genau über zwei intensiven, nicht zuordenbaren Reflexen der Probe ARMS14 liegen. Hierbei handelt es sich allerdings ausschließlich um Indizien zur Existenz der Phase MgB_2C .

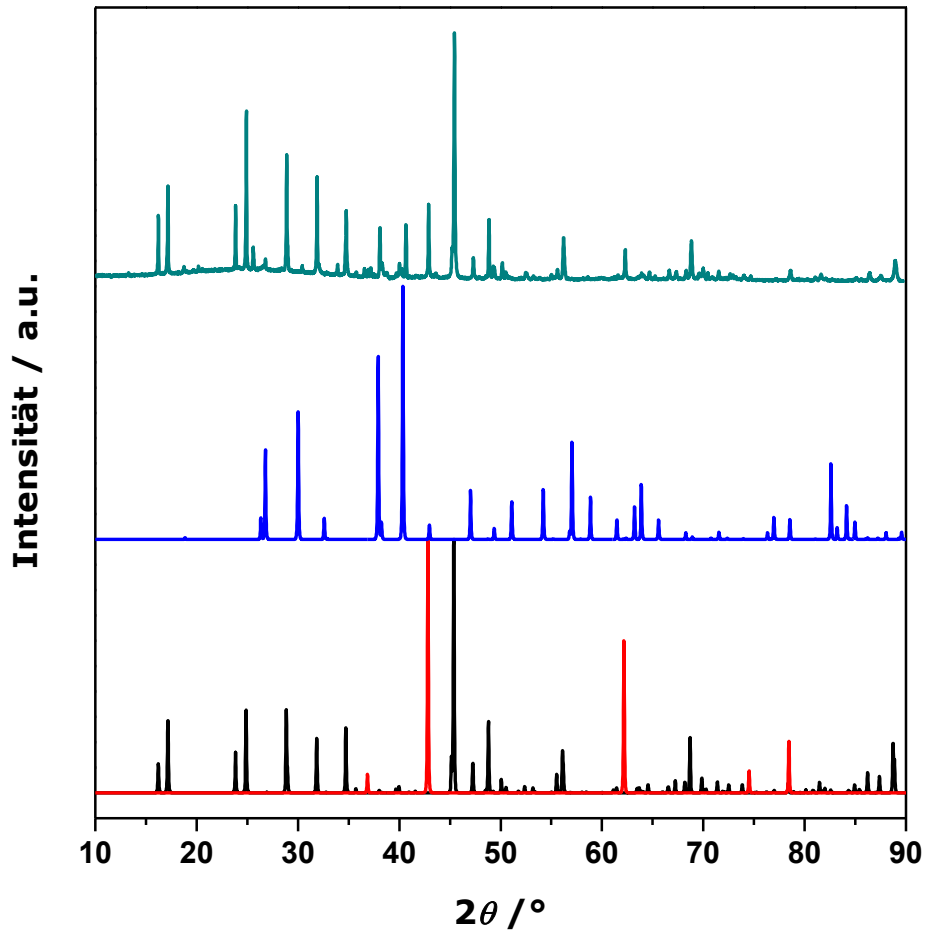


Abbildung 56: Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe ARMS14 (cyan) zur gezielten Synthese von MgB_2C im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_2C ^[105] (blau), MgB_2C ^[91] (schwarz) und MgO ^[104] (rot).

3.3.2.3 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung von MgB_2C

Zur Quantifizierung der Magnesiumoxid-Verunreinigung in der MgB_2C_2 -Probe (ATS9) wurde eine Rietveld-Anpassung durchgeführt, die in Abbildung 57 gezeigt ist und deren Ergebnisse in Tabelle 20 zusammengefasst sind. Die Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren wurden von den literaturbekannten Strukturmodellen^[91,104] übernommen.

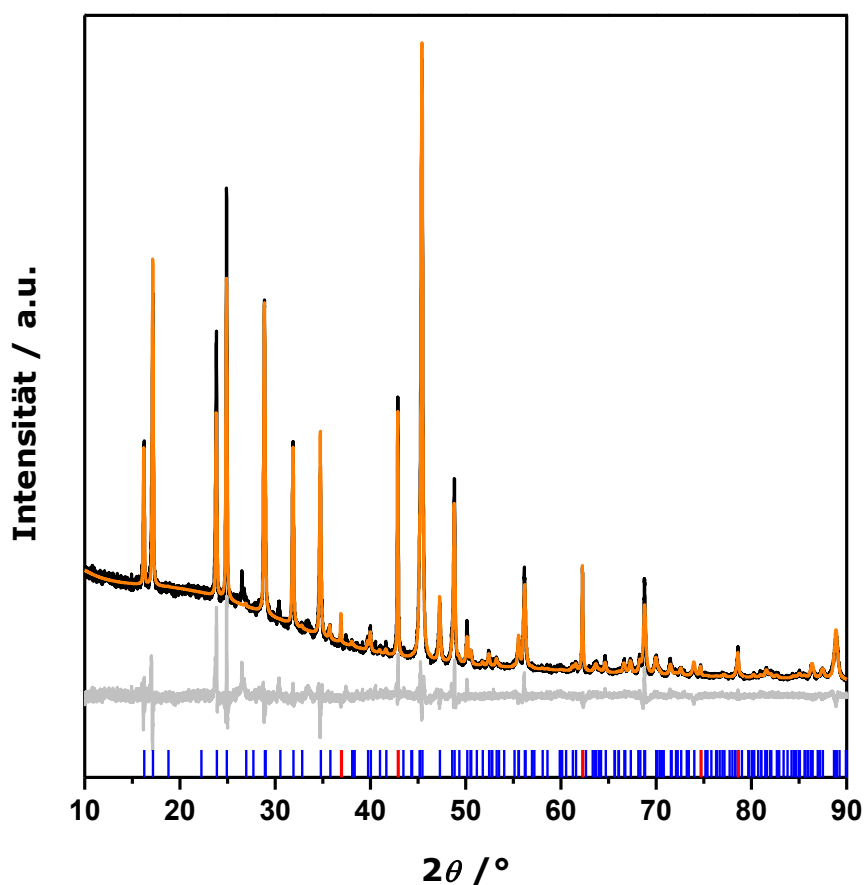


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm von MgB_2C_2 (ATS9); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[91,104] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; blau: MgB_2C_2 , rot: MgO .

Tabelle 20: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von MgB_2C_2 (ATS9).

Summenformel	MgB_2C_2	MgB_2C_2 (Lit.) ^[91]	MgO	MgO (Lit.) ^[104]
Phasenanteil / Gew.-%	94,3(1)	-	5,7(1)	-
Raumgruppe	<i>Cmca</i>	<i>Cmca</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Volumen der Elementarzelle / Å ³	767,26(4)	770,76	71,09(1)	75,15
Gitterparameter / Å	$a = 10,9001(4)$ $b = 9,4441(3)$ $c = 7,4533(2)$	$a = 10,922(2)$ $b = 9,461(2)$ $c = 7,459(1)$	$a = 4,2115(1)$	$a = 4,22$
Nullpunktsverschiebung / °2θ	-0,045(1)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	14			
R_{exp}	3,88			
R_{wp}	6,39			
R_{p}	4,55			
GOF	1,65			

3.3.2.4 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$

Das neu entdeckte, reproduzierbare Reflexmuster im Mg-B-C-System zeigt deutliche Ähnlichkeiten zu dem der Verbindung CaB_2C_4 . Eine Probe (AR432) wurde hergestellt, in der bis auf kleine Anteile an MgO und Borcarbid (B_{13}C_2) keine Verunreinigungen detektiert wurden. Für diese Probe war es möglich, die Reflexe der neuen Phase mithilfe des Programms WinXPOW zu indizieren. Die Indizierung der Reflexe lieferte zwei Vorschläge für Elementarzellen im hexagonalen Kristallsystem. Die Gitterparameter betrugen $a = 4,68 \text{ \AA}$ und $c = 3,71 \text{ \AA}$ bzw. verdoppelt $c = 7,43 \text{ \AA}$. Da CaB_2C_4 in einer hexagonalen Zelle mit ähnlichen Gitterparametern kristallisiert, wurde die kleinere Elementarzelle und die Struktur von CaB_2C_4 als Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten verwendet. Der Untergrund, die Gitterparameter sowie das Profil wurden angepasst. Anschließend wurden die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter verfeinert. Hierbei ist anzumerken, dass das Verhältnis von B- zu C-Atomen auf 1 : 1 festgehalten wurde, weil das zu allen experimentellen Beobachtungen passte. Ein großer Einfluss auf die Ergebnisse der Verfeinerung besitzt der Besetzungsfaktor der Magnesiumatom-Position. Das Profil nach Rietveld-Verfeinerung der Struktur von AR432 ist in Abbildung 58 gezeigt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Verfeinerung in Tabelle 21 (Gitterparameter und Gütewerte) und in Tabelle 22 (Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter) zusammengefasst. Aus der Rietveld-Verfeinerung resultiert schließlich eine Summenformel von $\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$. Das Ergebnis der Verfeinerung war allerdings nicht zufriedenstellend. Insbesondere die Anpassung der Intensitäten der drei intensivsten Reflexe war nicht besser möglich. Die Verfeinerung von zwei weiteren Proben (ATS29 und ATS38) lieferte ebenfalls vergleichbare Ergebnisse, wobei die Intensitäten der Reflexe nur mit Hilfe einer Le-Bail-Anpassung zufriedenstellend angepasst werden konnten.

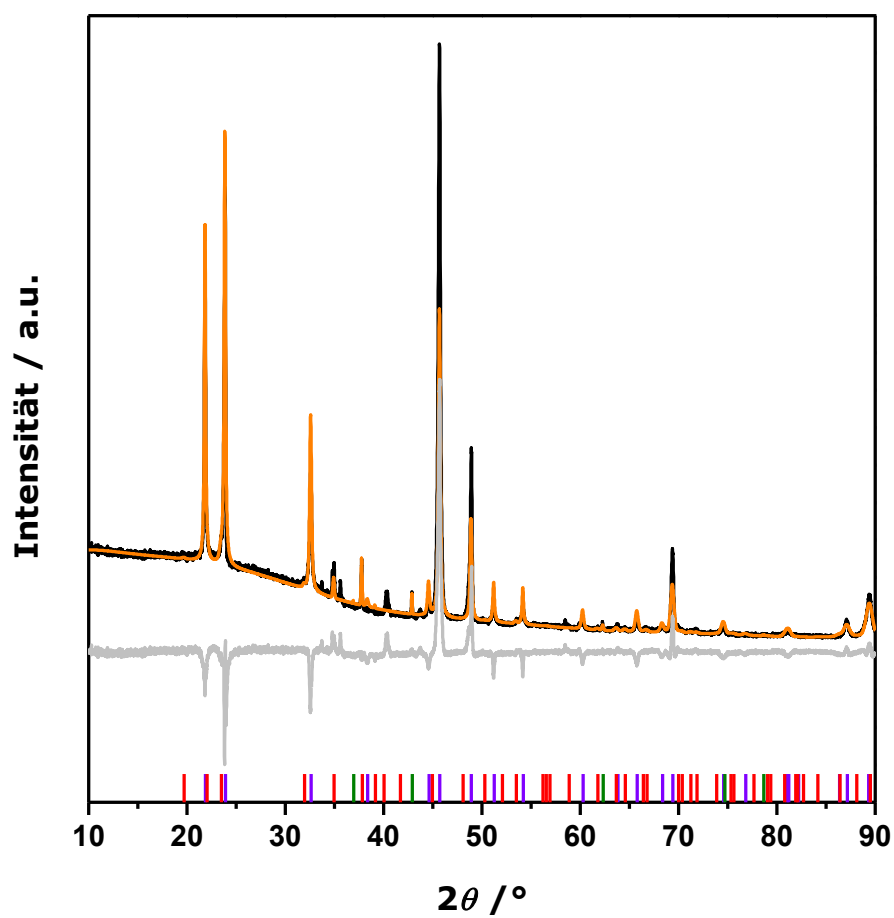


Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$ (AR432); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[91,104,106] und grau: Differenz-Kurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: $\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$, rot: B_{13}C_2 , grün: MgO .

Tabelle 21: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$ (AR432).

Summenformel	$\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$	CaB_2C_4 (Lit.) ^[87]	B_{13}C_2	B_{13}C_2 (Lit.) ^[106]	MgO	MgO (Lit.) ^[104]
Phasenanteil / Gew.-%	89,4(9)	-	10,3(9)	-	0,3(8)	-
Raumgruppe	$P6/mmm$	$P6/mmm$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	70,75(1)	79,26	328,1(2)	330,71	74,63(4)	75,15
a / \AA	4,6866(3)	4,5597	5,5994(7)	5,618(1)	4,2101(6)	4,22
c / \AA	3,7196(3)	4,402	12,084(6)	12,099(5)	-	-
Nullpunktsverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,053(2)					
Ordnung der Untergrundfunktion	10					
Anzahl verfeinerter Parameter	32					
R_{exp}	2,68					
R_{wp}	13,23					
R_p	7,55					
GOF	4,94					

Tabelle 22: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$ (AR432).

Probe	AR432		
Summenformel	$\text{Mg}_{0,76}\text{B}_3\text{C}_3$		
Atom	Mg	B	C
Wyckoff-Position	$1a$	$6k$	$6k$
x/a	0	0,3355(5)	0,3355(5)
y/b	0	0	0
z/c	0	0,5	0,5
U_{iso}	0,023(9)	0,012(7)	0,012(7)
Besetzungsfaktor	0,76(1)	0,5	0,5

Aufgrund der Probleme in der Verfeinerung der Intensitäten mit dem Startmodell der CaB_2C_4 -Kristallstruktur wurde eine zweite Rietveld-Verfeinerung basierend auf dem LiBC-Strukturmodell^[107] durchgeführt. Die Gitterparameter betragen $a = 2,75 \text{ \AA}$ und $c = 7,06 \text{ \AA}$ und die Struktur weist somit die verdoppelte c -Achse im Vergleich zur Kristallstruktur von CaB_2C_4 auf. Der Gitterparameter a ist allerdings etwa halb so groß wie der indizierte Gitterparameter. Daher wurde ausgehend von der Raumgruppe von LiBC ($P6_3/mmc$, Nr. 194) eine Symmetriestufe (k3) erniedrigt, wodurch die Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Nr. 193) erhalten wird. Diese Gruppe-Untergruppe Beziehung

ist in Abbildung 59 gezeigt und führt zur Aufspaltung der Magnesiumatom-Position. Hieraus resultiert eine Verdopplung der a/b-Achse.

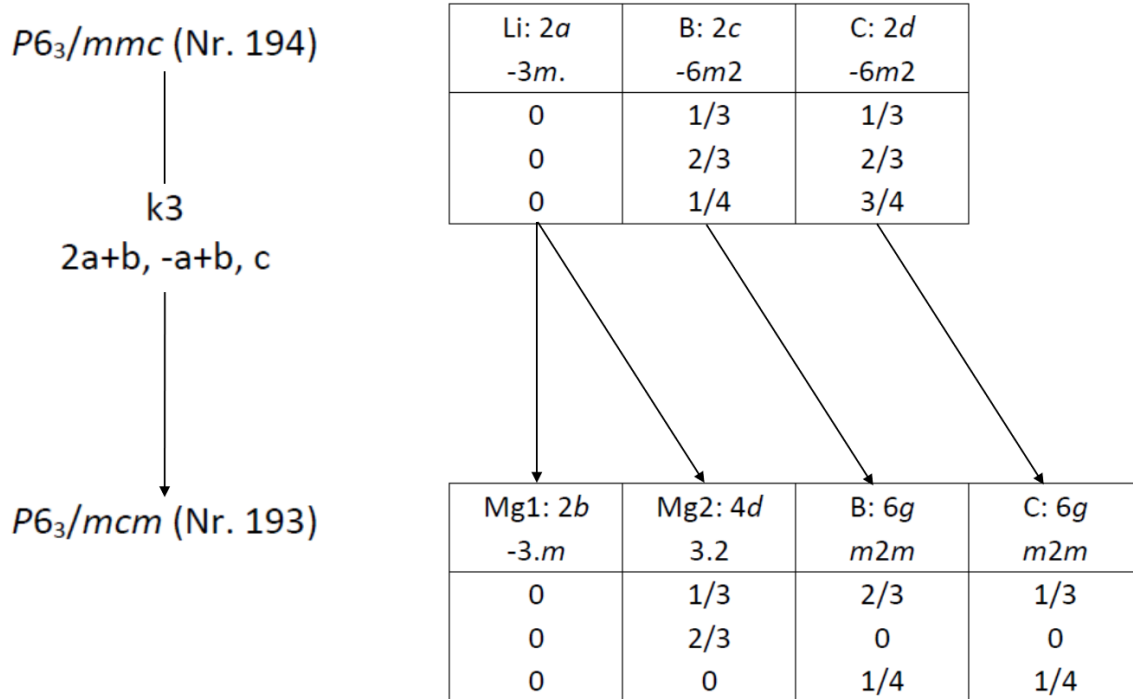


Abbildung 59: Bärnighausen-Stammbaum zur Demonstration der Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen der LiBC-Struktur und der Mg_{0,65}B₂C₂-Struktur.

Der Untergrund, die Gitterparameter sowie das Profil wurden angepasst. Anschließend wurden die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter verfeinert. Hierbei ist anzumerken, dass das Verhältnis von B- zu C-Atomen auf 1 : 1 festgehalten wurde. Das Pulverdiffraktogramm nach Rietveld-Verfeinerung der Probe AR432 ist in Abbildung 60 gezeigt. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Verfeinerung in Tabelle 23 (Gitterparameter und Gütewerte) und in Tabelle 24 (Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter) zusammengefasst. Aus der Rietveld-Verfeinerung resultiert schließlich eine Summenformel von Mg_{1,95}B₆C₆ bzw. Mg_{0,65}B₂C₂. Die zugehörige Kristallstruktur ist in Abbildung 61 gezeigt. Sie besteht aus hexagonalen, kondensierten B-/C-Schichten wie in MgB₂C₂ mit dem Unterschied, dass in Mg_{0,65}B₂C₂ die Schichten planar vorliegen und nicht gewellt wie in MgB₂C₂. Dieser Unterschied kann mit dem geringeren Magnesiumgehalt in der Elementarzelle von Mg_{0,65}B₂C₂ erklärt werden.

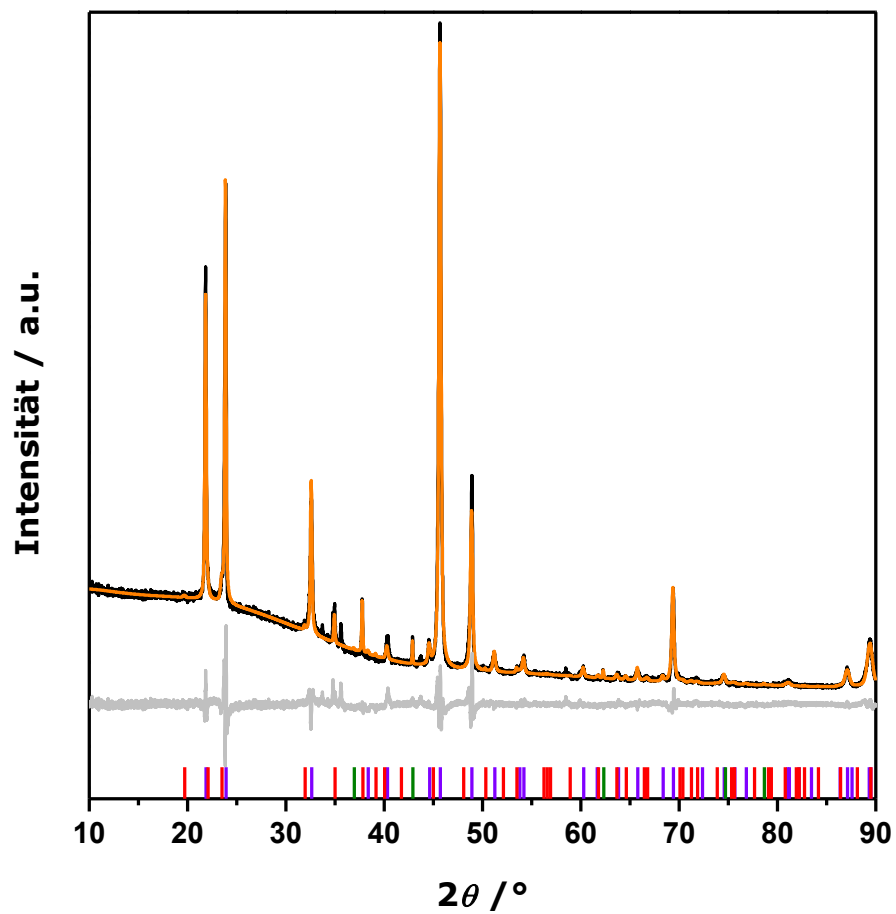


Abbildung 60: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}_{0.65}\text{B}_2\text{C}_2$ (AR432); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[104,106-107] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; violett: $\text{Mg}_{0.65}\text{B}_2\text{C}_2$, rot: B_{13}C_2 , grün: MgO .

Tabelle 23: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (AR432).

Summenformel	$\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$	LiBC (Lit.) ^[107]	B_{13}C_2	B_{13}C_2 (Lit.) ^[106]	MgO	MgO (Lit.) ^[104]
Phasenanteil / Gew.-%	92,5(3)	-	7,3(3)	-	0,2(1)	-
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	70,75(1)	46,3	327,92(6)	330,71	74,64(2)	75,15
a / \AA	4,6868(9)	2,7523(3)	5,5994(4)	5,618(1)	4,2104(3)	4,22
c / \AA	7,4392(2)	7,058(2)	12,077(2)	12,099(5)	-	-
Nullpunktsverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,0523(8)					
Ordnung der Untergrundfunktion	10					
Anzahl verfeinerter Parameter	33					
R_{exp}	2,68					
R_{wp}	5,46					
R_{p}	3,72					
GOF	2,04					

Tabelle 24: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (AR432).

Probe	AR432			
Summenformel	$\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$			
Atom	Mg1	Mg2	B	C
Wyckoff-Position	$2b$	$4d$	$6g$	$6g$
x/a	0	$1/3$	0,6671(2)	0,3329(2)
y/b	0	$2/3$	0	0
z/c	0	0	0,25	0,25
U_{iso}	0,058(1)	0,054(1)	0,030(1)	0,030(1)
Besetzungsfaktor	0,808(2)	0,082(1)	1	1

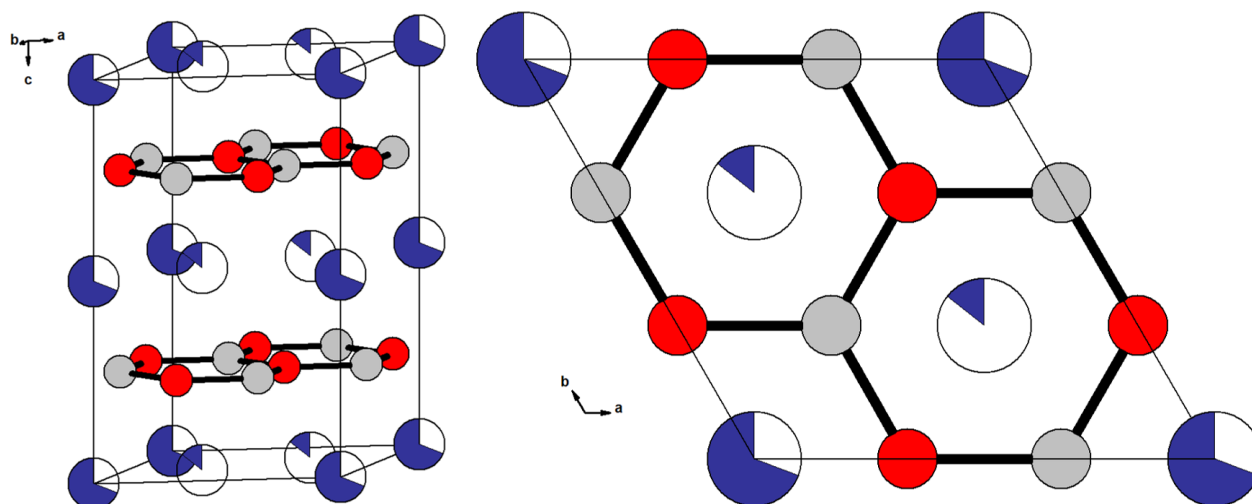


Abbildung 61: Kristallstruktur von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der b -Achse, rechts: Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Magnesium-Atome.

Zur weiteren strukturellen Untersuchung wurde Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ durchgeführt. Hierzu wurde die Probe in eine Quarzglas-Kapillare gefüllt und unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in $100 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten gemessen. In Abbildung 62 sind die detektierten Reflexe und der Verlauf während des Aufheizens der Probe gezeigt. Hierbei ist keine Änderung des Reflexmusters zu erkennen. Dies bestätigt auch der Vergleich zwischen der $700 \text{ }^\circ\text{C}$ - und der Raumtemperatur-Messung nach dem Abkühlen, der in Abbildung 63 gezeigt ist. Bei genauerer Betrachtung der Reflexe fällt auf, dass sich alle Reflexe, die einen Einfluss auf die c -Achse besitzen, mit Erhöhung der Temperatur zu kleineren 2θ -Winkeln verschieben.

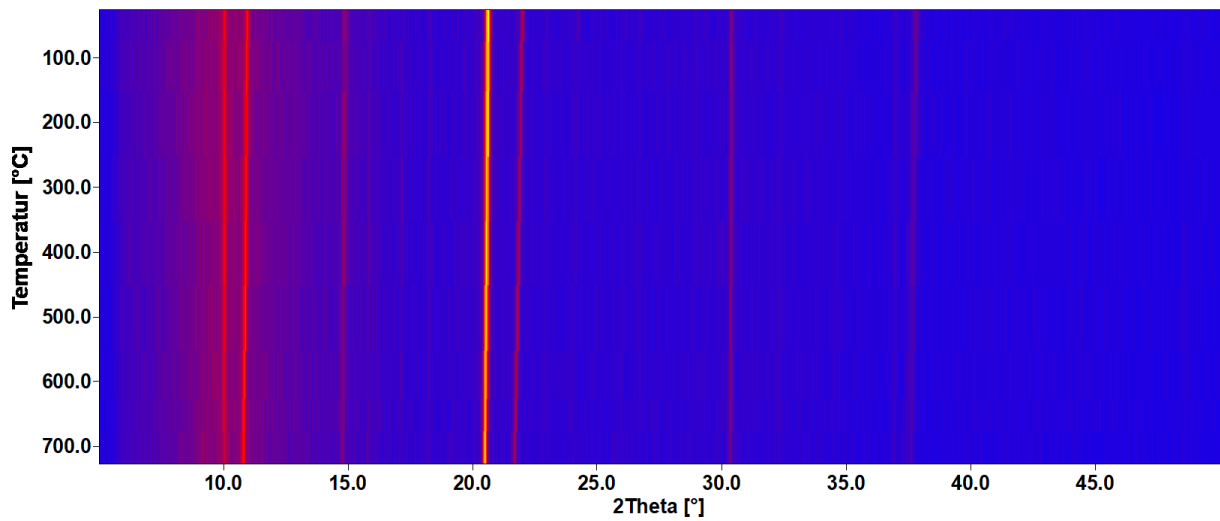


Abbildung 62: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (AR432) zwischen 40 °C und 700 °C.

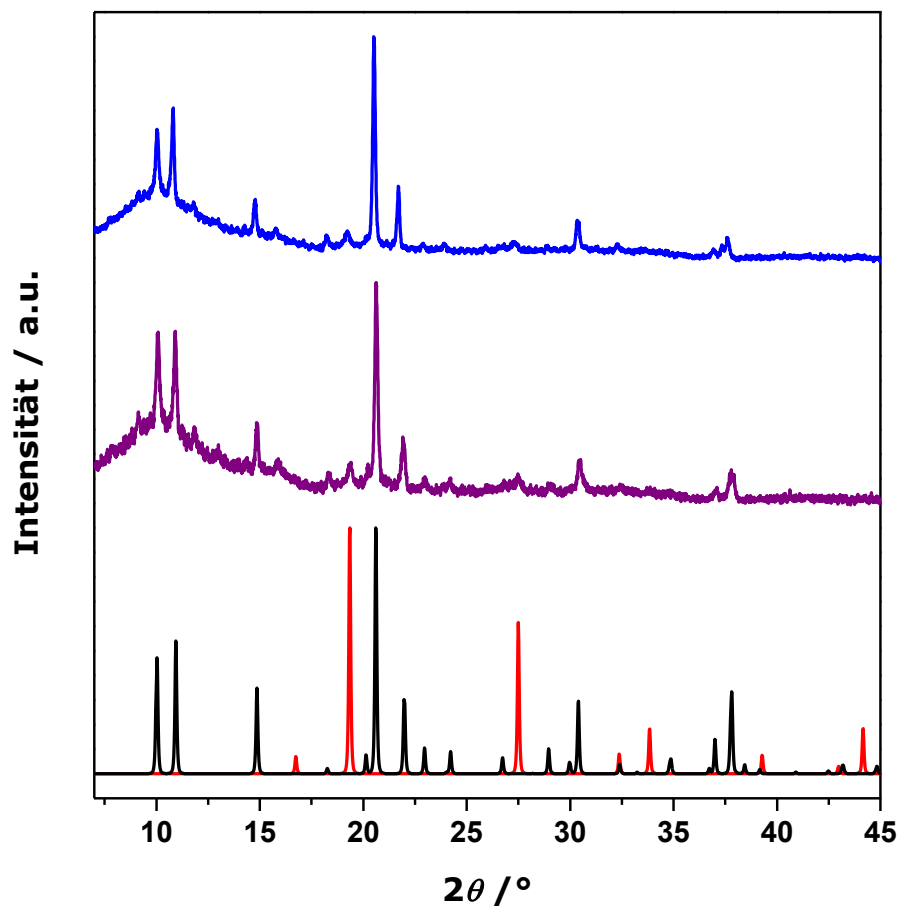


Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (AR432) bei 700 °C (blau) und bei RT nach der Hochtemperatur-Messung (violett) im Vergleich zu dem theoretisch berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (schwarz) und den Literaturdaten von $\text{MgO}^{[104]}$ (rot).

3.3.3 Verdichtung der Magnesiumboridcarbide

MgB_2C_2 und $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ wurden in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen, die für die Messung der thermoelektrischen Eigenschaften geeignet waren, verdichtet. Die Sintertemperatur für MgB_2C_2 (ATS32) lag bei ca. 1400 °C. In Abbildung 64 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs gezeigt.

Nach erfolgter Verdichtung wurde der Pressling zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe ATS32 nach der Synthese, nach dem SPS-Prozess sowie nach den thermoelektrischen Messungen sind in Abbildung 65 gezeigt. Hierbei wurde beobachtet, dass sich MgB_2C_2 in $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ umgewandelt hatte. Das bekräftigt die Annahme, dass in der $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ -Phase das B- und C-Verhältnis nahe eins liegen muss. Aus MgB_2C_2 als Vorläuferverbindung bildet sich unter Verlust an Magnesium während des SPS-Prozesses $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$. Hiermit wurden die Ergebnisse der direkten Synthese von MgB_2C_2 in der SPS-Anlage (ARMS6) ebenfalls verifiziert. Weiterhin ist zu erkennen, dass $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ nach den thermoelektrischen Messungen unverändert vorliegt und somit stabil unter den gewählten Messbedingungen ist.

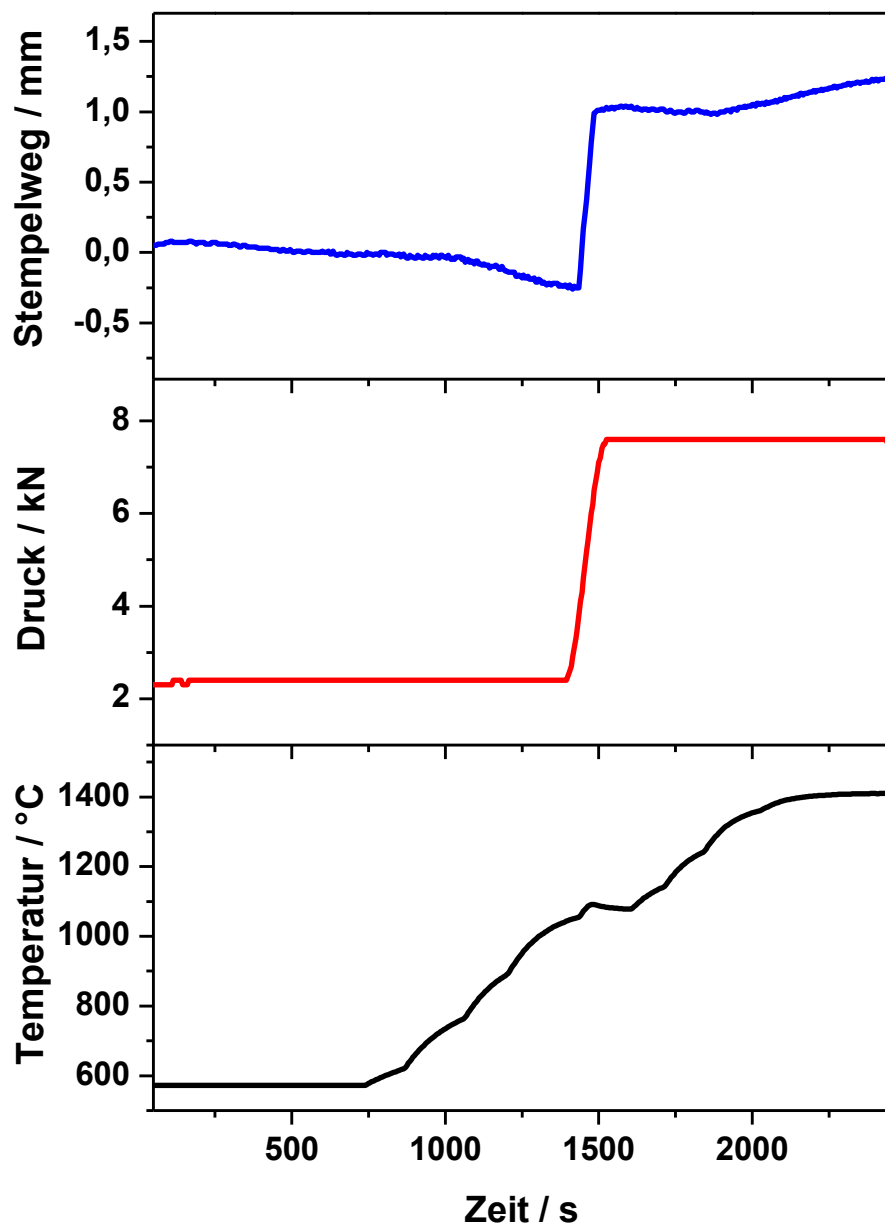


Abbildung 64: Pressvorgang für MgB_2C_2 (ATS32); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

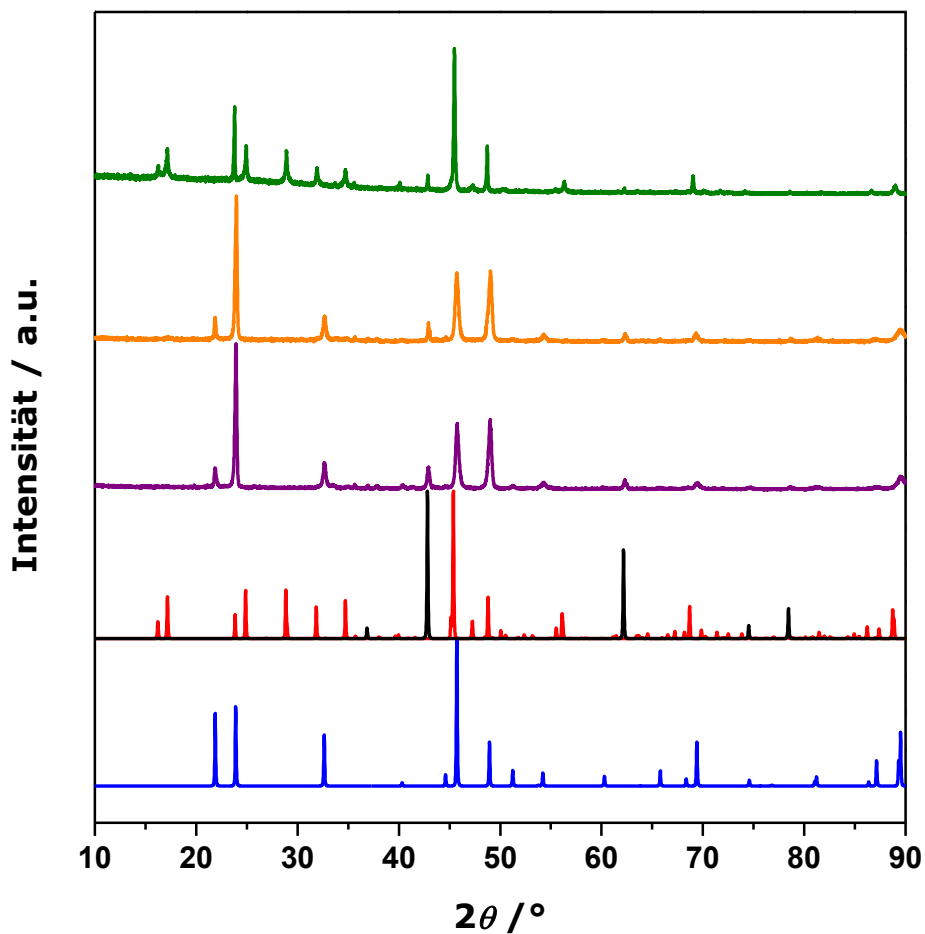


Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe ATS32 nach der Synthese (grün), nach der Verdichtung durch SPS (orange) und nach den thermoelektrischen Messungen (violett) im Vergleich mit den Literaturdaten von MgO [104] (schwarz) und MgB_2C_2 [91] (rot) sowie den theoretischen Reflexlagen von $\text{Mg}_{0.65}\text{B}_2\text{C}_2$ (blau).

Zur Vermeidung der Umwandlung von MgB_2C_2 in $\text{Mg}_{0.65}\text{B}_2\text{C}_2$ wurden daher niedrigere Sintertemperaturen von ca. 1250 °C für eine andere Probe (ARMS4) getestet. Diese Verdichtung erfolgte unter Erhalt der MgB_2C_2 -Phase. Die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) dieser Verdichtung sind in Abbildung 66 gezeigt.

Abbildung 67 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von MgB_2C_2 (ATS9) nach der Synthese, nach dem SPS-Prozess sowie nach den thermoelektrischen Messungen und bestätigt die Stabilität der Phase unter den gewählten Bedingungen.

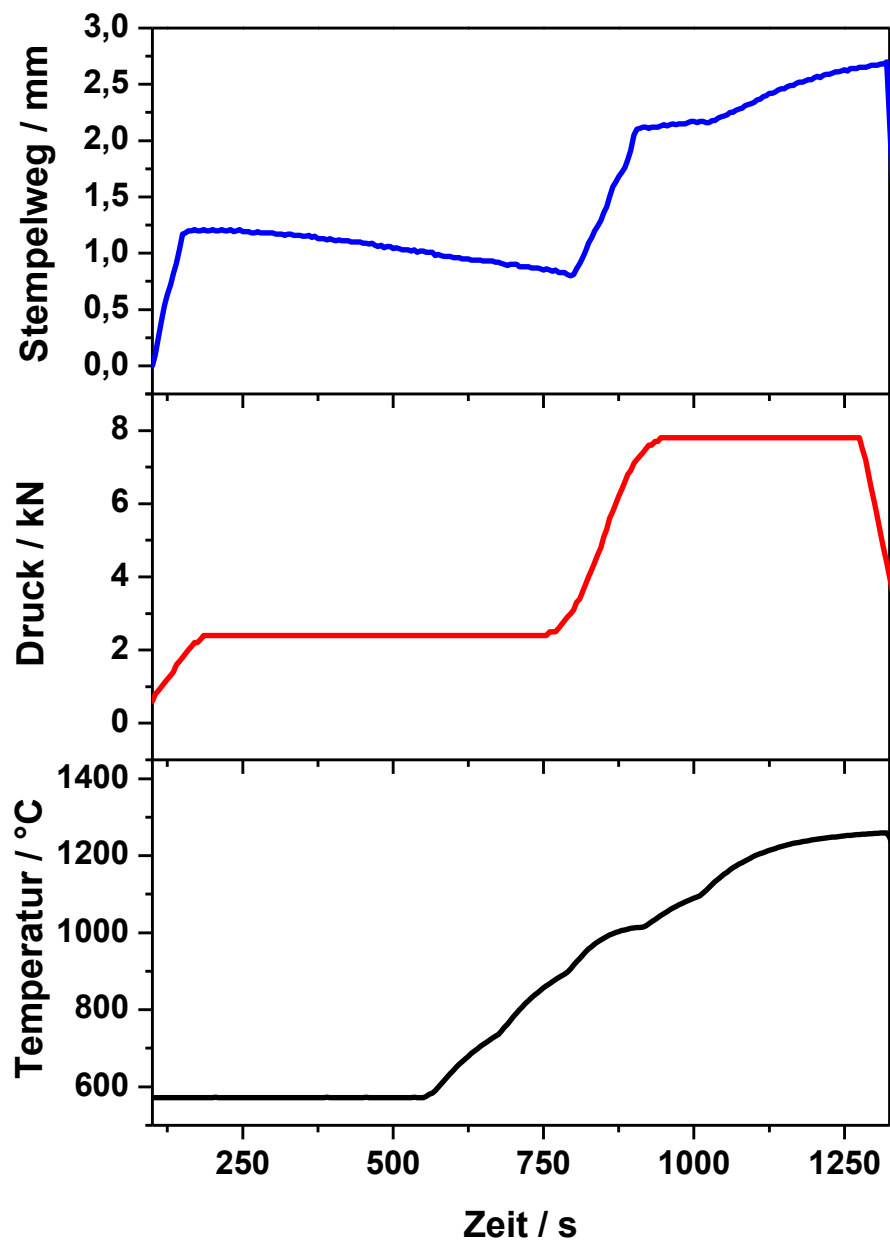


Abbildung 66: Pressvorgang für MgB_2C_2 (ARMS4); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

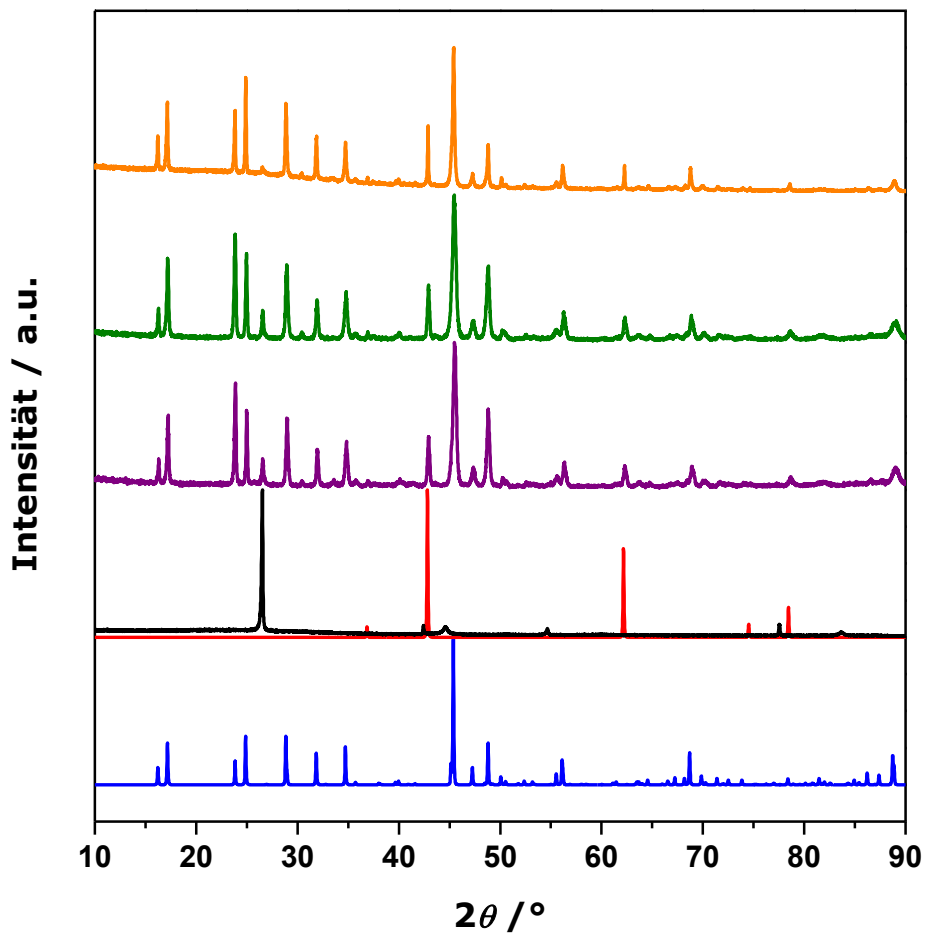


Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme von MgB_2C_2 (ATS9) nach der Synthese (orange), nach der Verdichtung durch SPS (grün) und nach den thermoelektrischen Messungen (violett) im Vergleich mit Graphit (schwarz) sowie den Literaturdaten von $\text{MgO}^{[104]}$ (rot) und $\text{MgB}_2\text{C}_2^{[91]}$ (blau).

Schließlich wurde pulverförmiges Volumenmaterial von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ in der SPS-Anlage erfolgreich verdichtet. Hierzu wurde eine Sintertemperatur um 1400°C gewählt. In Abbildung 68 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (ATS38) gezeigt. Abbildung 69 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (ATS38) nach der Synthese, nach dem SPS-Prozess sowie nach den thermoelektrischen Messungen und bestätigt die Stabilität der Phase unter den gewählten Bedingungen.

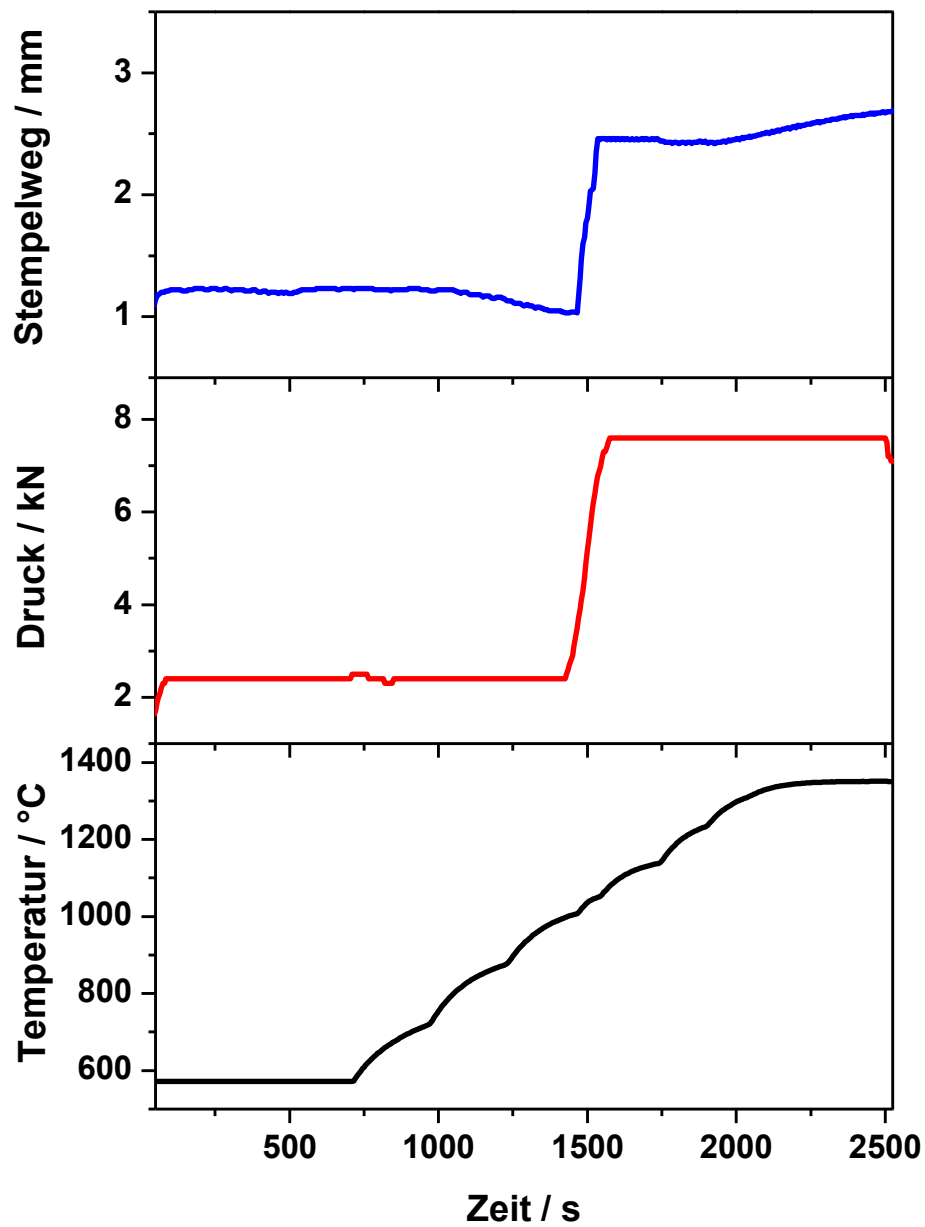


Abbildung 68: Pressvorgang für $\text{Mg}_{0.65}\text{B}_2\text{C}_2$ (ATS38); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

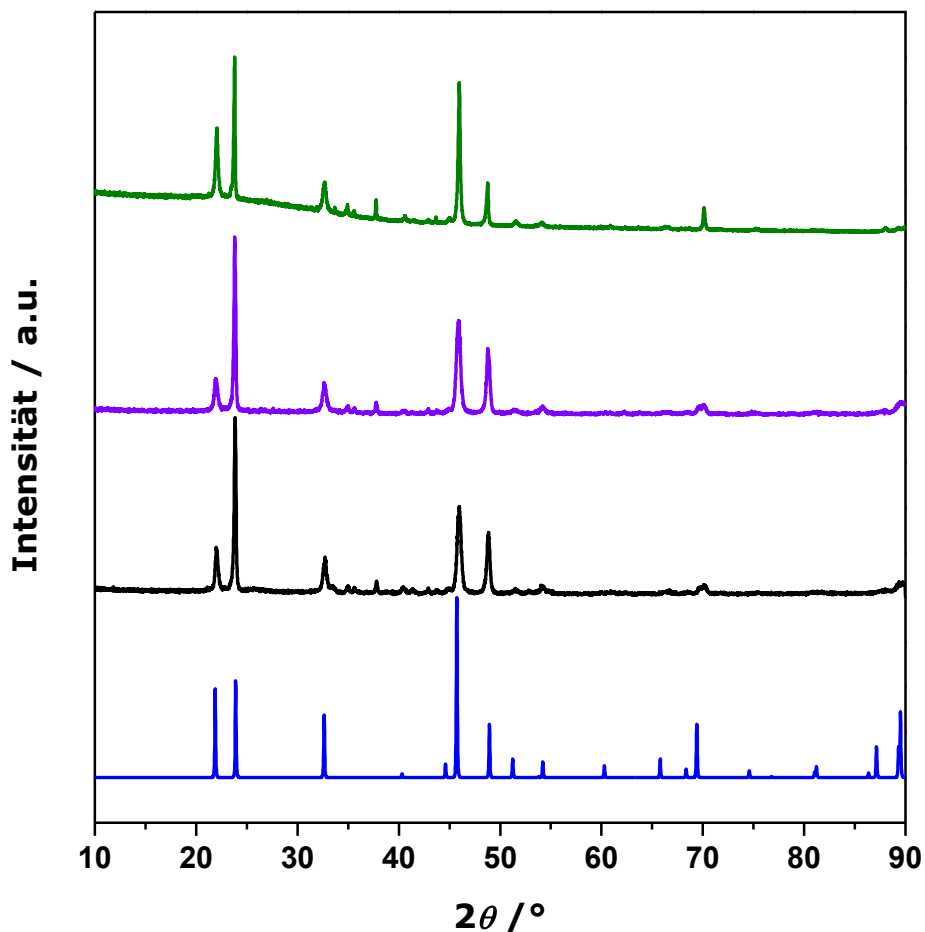


Abbildung 69: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ nach der Synthese (grün), nach der Verdichtung durch SPS (violett) und nach den thermoelektrischen Messungen (schwarz) im Vergleich mit den theoretischen Reflexlagen von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (blau).

3.3.4 Thermoelektrische Charakterisierung der Magnesiumboridcarbide

Die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von MgB_2C_2 erfolgte durch temperaturabhängige Messungen an der erfolgreich kompaktierten Probe ATS9. Es wurden simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in zwei Messzyklen bis 800 °C bzw. 1000 °C gemessen. Aufgrund der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeit von MgB_2C_2 konnte die Probe allerdings nur oberhalb 500 °C vermessen werden. Nach der Untersuchung im LSR-3-Messstand wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht.

Die Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 70 gezeigt. Der Verlauf bestätigt das halbleitende Verhalten von MgB_2C_2 . Die elektrischen Leitfähigkeiten von MgB_2C_2 liegen mit 10^1 bis $10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ zwischen typischen Isolatoren und Halbmetallen. Einhergehend wurden hohe Seebeck-Koeffizienten im Bereich um $300 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ bestimmt. Aufgrund der extrem

niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten stellt MgB_2C_2 kein interessantes thermoelektrisch aktives Material dar, weshalb auf die Bestimmung der thermoelektrischen Güte verzichtet wurde.

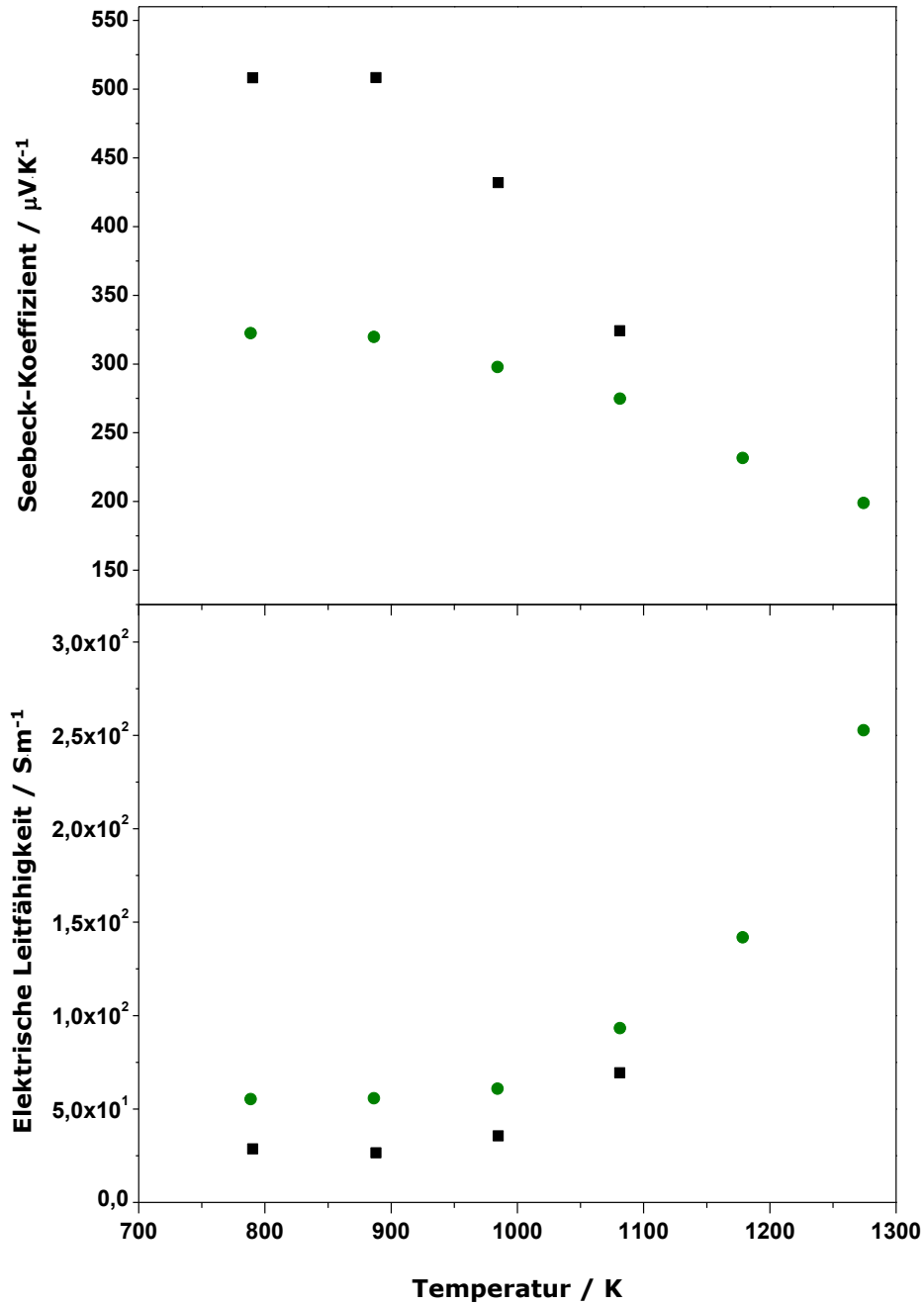


Abbildung 70: Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten von MgB_2C_2 (ATS9).

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den erfolgreich kompaktierten Proben (ATS29, ATS32 und ATS38). Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 1000 °C gemessen. Nach der Messung im LSR-3-Messstand wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. Oxidische Verunreinigungen auf der Oberfläche wurden durch Polieren entfernt. Anschließend wurden die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Nach dieser Messung wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazität mittels DSC verwendet. Abbildung 71 zeigt am Beispiel der Probe ATS32 die Verläufe der Wärmediffusivitäten und Wärmekapazitäten sowie der daraus berechneten Wärmeleitfähigkeiten. Hierzu wurde eine Dichte von $2,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt, die im Bereich der kristallographischen Dichte von MgB_2C_2 von $2,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegt. Auch die Dichten der anderen beiden untersuchten Proben glichen mit $2,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ATS29) und $2,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ATS38) der kristallographischen Dichte. Die Abweichungen können durch die Verunreinigungen und die Messungenauigkeit erklärt werden.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ für drei untersuchte Proben (ATS29, ATS32 und ATS38) aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 72 gezeigt. Alle Proben zeigen zwischen 100 °C und 600 °C steigende elektrische Leitfähigkeiten und somit halbleitendes Verhalten. Ab ca. 600 °C wandelt sich das Verhalten in ein metallisches. Bei genauerer Betrachtung der spezifischen Wärmekapazitäten kann in diesem Temperaturbereich ein kleiner Effekt beobachtet werden, dessen Ursache nicht geklärt werden konnte. Mit Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie konnte keine Phasenumwandlung nachgewiesen werden. Generell sind die Leitfähigkeiten sehr gering und liegen im Bereich von 10^2 bis $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, wie typische Halbmetalle. Damit einhergehend sind die gemessenen Seebeck-Koeffizienten ziemlich hoch mit bis zu $400 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Die positiven Seebeck-Koeffizienten identifizieren $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ als *p*-Typ-Leiter. Aufgrund der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeiten der Proben resultiert eine niedrige thermoelektrische Güte von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ mit einem *ZT*-Wert von 0,05 bei 1000 °C.

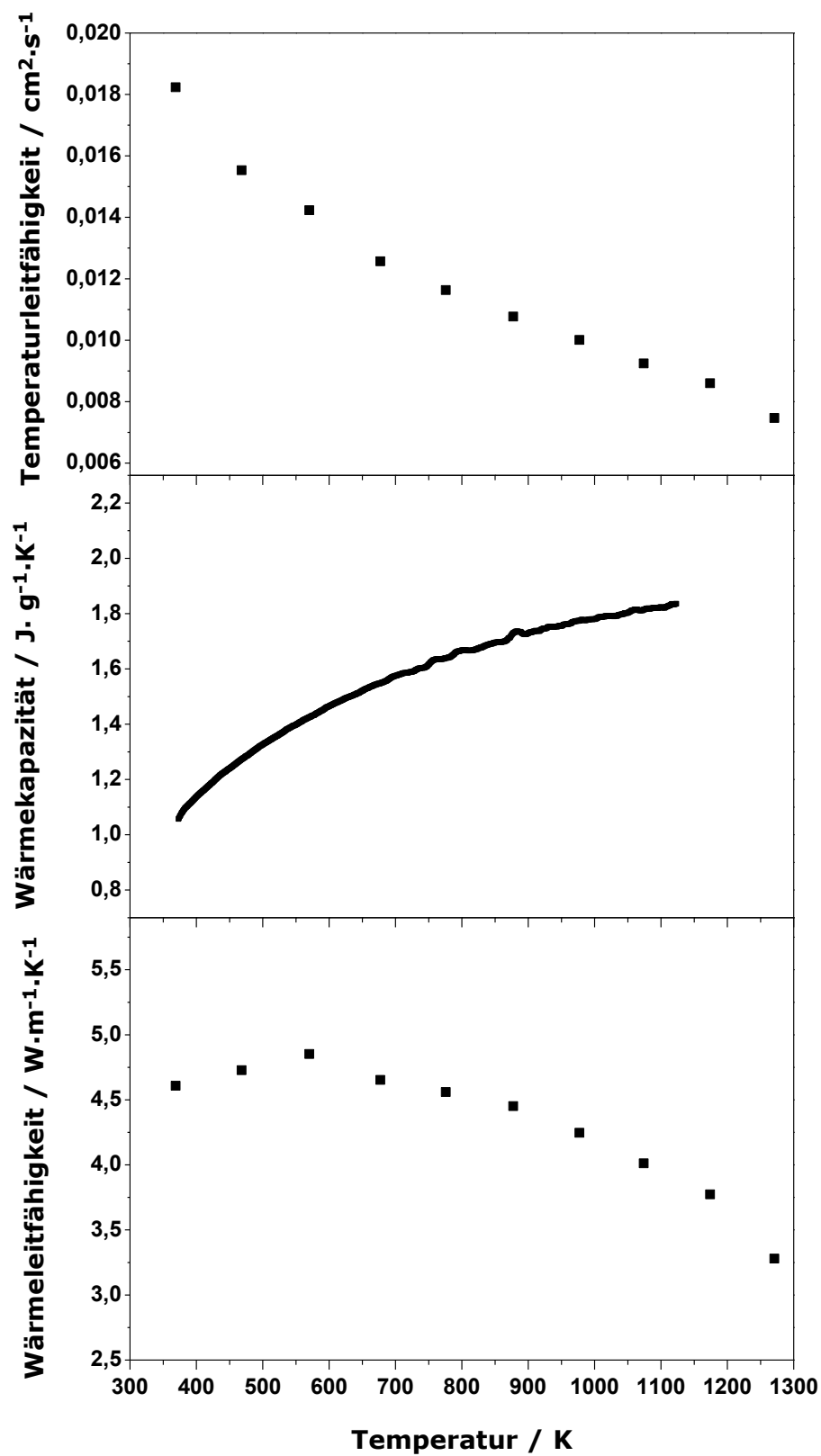


Abbildung 71: Wärmediffusivitäten (oben) und der spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie die daraus berechneten Wärmeleitfähigkeiten (unten) von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ (ATS32).

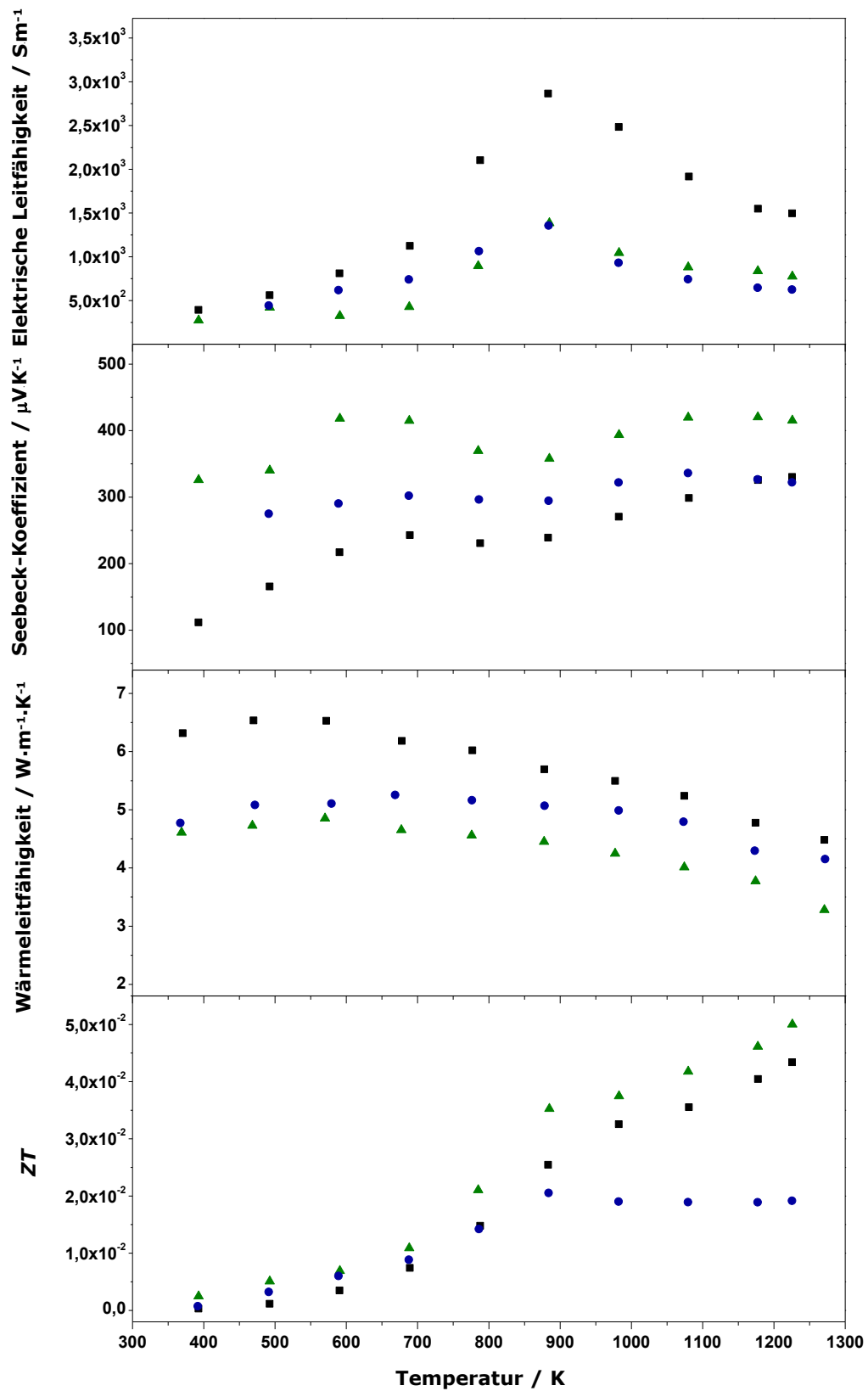


Abbildung 72: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$; ATS32 (grüne Dreiecke), ATS29 (schwarze Quadrate) und ATS38 (blaue Kreise).

3.3.5 Magnetische Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ wurden temperatur- und feldabhängig mithilfe eines SQUIDS (Quantum Design MPMS) gemessen. Hierzu wurde das Pulver in eine Polypropylenkapsel gefüllt. Die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung wurde in einem Magnetfeld von 20 Oe unter ZFC-Bedingungen (*zero field cooled*) zwischen 5 K und 20 K durchgeführt und ist in Abbildung 73 gezeigt. Die Messung zeigt paramagnetische Eigenschaften mit einem Übergang bei einer Temperatur von 9 K, der auf supraleitende Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ zurückzuführen ist.

Außerdem wurde die Magnetisierung von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ in Abhängigkeit zum angelegten Magnetfeld zwischen -60 kOe bis 60 kOe bei einer Temperatur von 5 K gemessen. Die Hystereseschleife wurde bei einem Kehrfield von 0 kOe bis 60 kOe bis -60 kOe bis 60 kOe aufgezeichnet und ist in Abbildung 74 gezeigt.

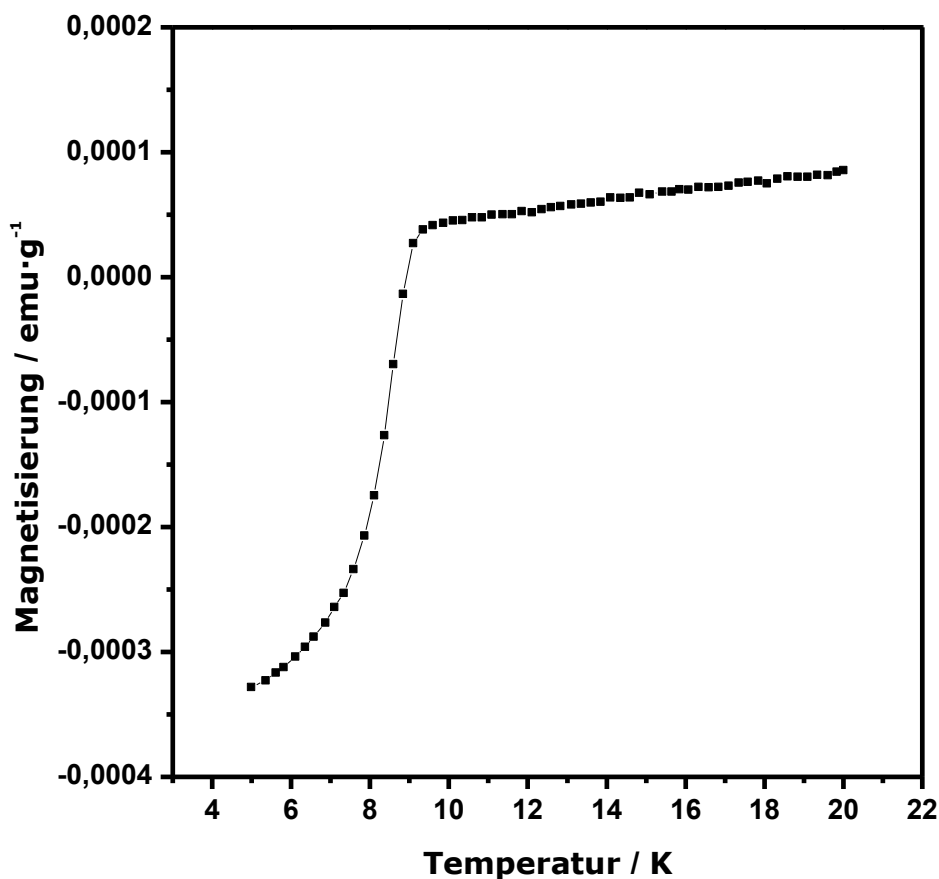


Abbildung 73: Magnetisierung (Zero field cooled) in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ bei einem angelegten Magnetfeld von 20 Oe.

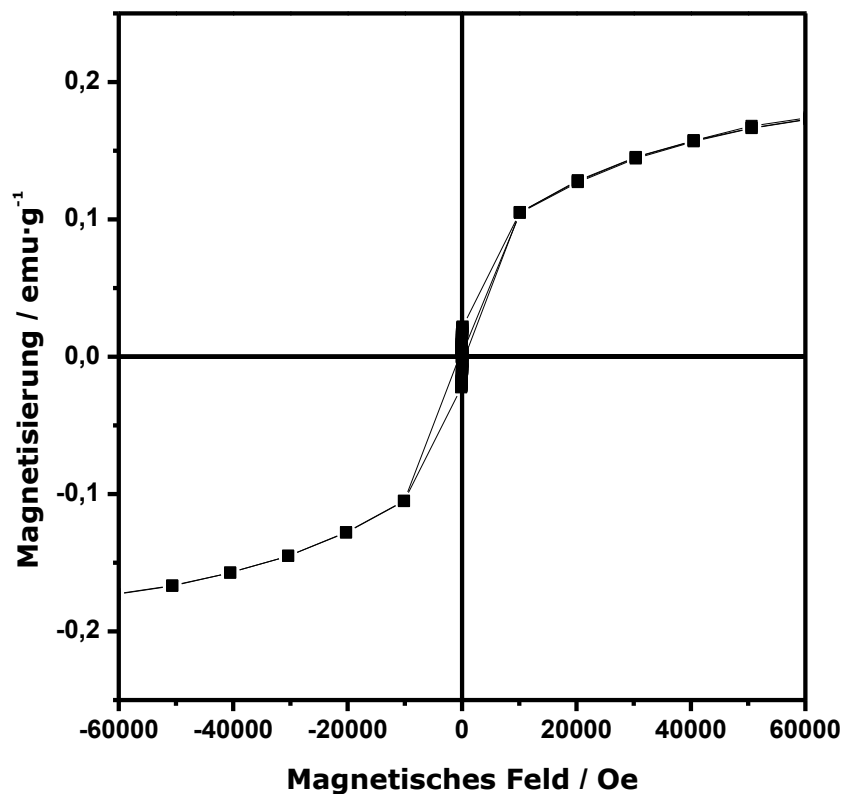


Abbildung 74: Feldabhängige Messung der Magnetisierung von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ bei 5 K.

Die feldabhängige Messung bei 5 K zeigt einen Verlauf, der die paramagnetischen Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ bestätigt. Zusätzlich ist eine geringe Koerzitivkraft zu erkennen. Diese ferromagnetische Antwort kann nicht unbedingt der Verbindung zugordnet werden und beruht wahrscheinlich auf Verunreinigungen im Produkt.

3.3.6 Schlussfolgerungen

Im System der Magnesiumboridcarbide konnte mit $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ eine neue Phase gefunden werden. Diese konnte reproduzierbar auf verschiedenen Wegen synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ im hexagonalen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 4,6868(9) \text{ \AA}$ und $c = 7,4392(2) \text{ \AA}$. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Phasen $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ und MgB_2C_2 . MgB_2C_2 wandelt sich durch Verlust von Magnesium in $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ um.

Weiterhin wurden beiden Phasen erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Beide Phasen weisen niedrige elektrische Leitfähigkeiten und

halbleitendes Verhalten auf. Mit einem ZT -Wert unter 0,1 bei 1000 °C ist die thermoelektrische Güte von $Mg_{0,65}B_2C_2$ sehr gering.

Interessant sind die magnetischen Eigenschaften der neuen Phase. Bei temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung unter einem Magnetfeld von 20 Oe konnte bei 9 K ein magnetischer Übergang beobachtet werden, der auf supraleitende Eigenschaften zurückzuführen ist.

3.4 Scandiumboridcarbide

3.4.1 Stand der Literatur

Schichtartig aufgebaute Boridcarbide sind vor allem mit Alkalimetallen wie Lithium, mit Erdalkalimetallen wie in den zuvor beschriebenen Systemen Ca-B-C bzw. Mg-B-C sowie mit Lanthanoiden (La, Ce, Yb, usw.) wohlbekannt.^[107-109] Schichtartig aufgebaute Übergangsmetallboridcarbide sind dagegen nur wenig bekannt. Diese beschränken sich zudem fast ausschließlich auf Verbindungen der Elemente Scandium und Yttrium.^[109-111] Grundsätzlich stellen Boridcarbide aufgrund der vielfältigen Struktur motive und besonderen Eigenschaften sehr interessante Verbindungen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher das System Sc-B-C näher untersucht. In diesem System sind einige Phasen mit unterschiedlichen Strukturen literaturbekannt. Hierbei handelt es sich um ScB_2C_2 ^[112], ScB_2C ^[105], Sc_2BC_2 ^[111], $Sc_3B_{0,75}C_3$ ^[113] sowie $Sc_2B_{1,1}C_{3,2}$.^[114] Neben diesen eher metallreichen Scandiumboridcarbiden gibt es zudem noch borreiche Scandiumcarbaboride wie $ScB_{15}C_{0,8}$ oder $ScB_{15}C_{1,6}$.^[111] Die Kristallstrukturen der Phasen im Sc-B-C-System wurden anhand von Einkristalldaten bestimmt. SHI, LEITHE-JASPER und TANAKA untersuchten das Phasendiagramm dieses Systems bei 1700 °C. Hierzu wurden die Produkte aus der carbo- bzw. borothermalen Reaktion von Sc_2O_3 mit elementarem Bor bzw. Kohlenstoff in unterschiedlichen Mengenverhältnissen 10 h bei 1700 °C im Vakuum umgesetzt. Nach der thermischen Behandlung wurden die Produkte homogenisiert und ein weiteres Mal unter denselben Bedingungen umgesetzt.^[111] Hierdurch konnten alle oben genannten Phasen außer ScB_2C , das nur bei höheren Temperaturen stabil ist, erhalten werden. Über die physikalischen Eigenschaften dieser Phasen, die auch aufgrund der unterschiedlichen Strukturen sehr interessant sind, ist allerdings wenig bekannt. ScB_2C_2 stellt im System Sc-B-C die am längsten bekannte Phase dar. Sie wurde erstmals 1965 aus den Elementen im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert und ihre Kristallstruktur gelöst.^[112] Sie kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbam$ mit den Gitterparametern $a = 5,175(5) \text{ \AA}$, $b = 10,075(7) \text{ \AA}$ und $c = 3,440(5) \text{ \AA}$.^[112] Die Kristallstruktur, die in Abbildung 75 gezeigt ist, besteht aus ebenen Scandiumatom- und B/C-Schichten. Die B/C-Schichten bestehen im Gegensatz zu LaB_2C_2 oder CaB_2C_2 aus Fünf- und Siebenringen. Das

Strukturmotiv findet sich auch im Strukturtyp YCrB_4 ^[115] und ist einzigartig im System MB_2C_2 . Die exakte Anordnung der Bor- bzw. Kohlenstoff-Atome innerhalb der Schichten stellte lange Zeit ein Rätsel dar, das als „coloring-problem“ bezeichnet wurde. Mehrere theoretische Arbeiten zu möglichen Anordnungen sowie deren elektronischen Stabilitäten erschienen über die Jahre. Die wahrscheinlichste Anordnung ist die in Abbildung 75 gezeigte.^[116-119] Neueste Erkenntnisse aus Theorie und Experiment weisen darauf hin, dass aufgrund der hohen Synthesetemperaturen die B/C-Positionen ungeordnet besetzt sind.^[118] Die physikalischen Eigenschaften von ScB_2C_2 wurden noch nicht veröffentlicht.

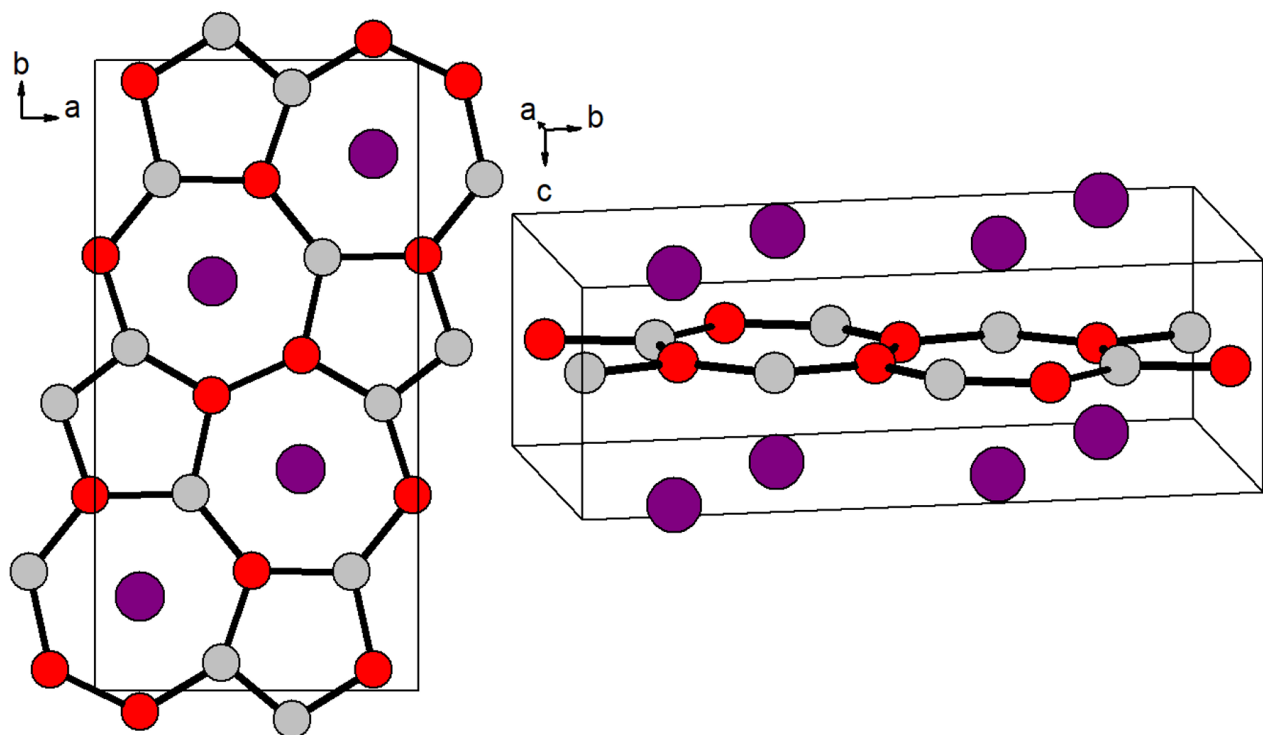


Abbildung 75: Kristallstruktur von ScB_2C_2 mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der c -Achse, rechts: Blick entlang der a -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Scandiumatome.^[112]

Eine weitere schichtartig aufgebaute Struktur bildet ScB_2C aus. Diese Verbindung wurde erstmals von BAUER aus den Elementen im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert und kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4/mbm$ mit den Gitterparametern $a = 6,651(1) \text{ \AA}$ und $c = 6,763(1) \text{ \AA}$,^[105] isotyp zu YB_2C .^[110] Die Struktur besteht aus ebenen Scandiumatom- und B/C-Schichten, die aus verbundenen B_2C -Einheiten bestehen und vier- und siebengliedrige Ringe bilden (Abbildung 76). Die Position der Scandiumatome liegt zwischen

den B/C-Schichten innerhalb der siebengliedrigen Ringe. Die Bor- und Kohlenstoff-Atome alternieren innerhalb der Vierringe. Die Stapelfolge der B_2C -Einheiten in Richtung der c -Achse ist ABAB, wobei sich die Kohlenstoffatome alternierend mit den terminalen Boratomen der B_2C -Einheit abwechseln. Physikalische Eigenschaften von ScB_2C wurden noch nicht veröffentlicht.

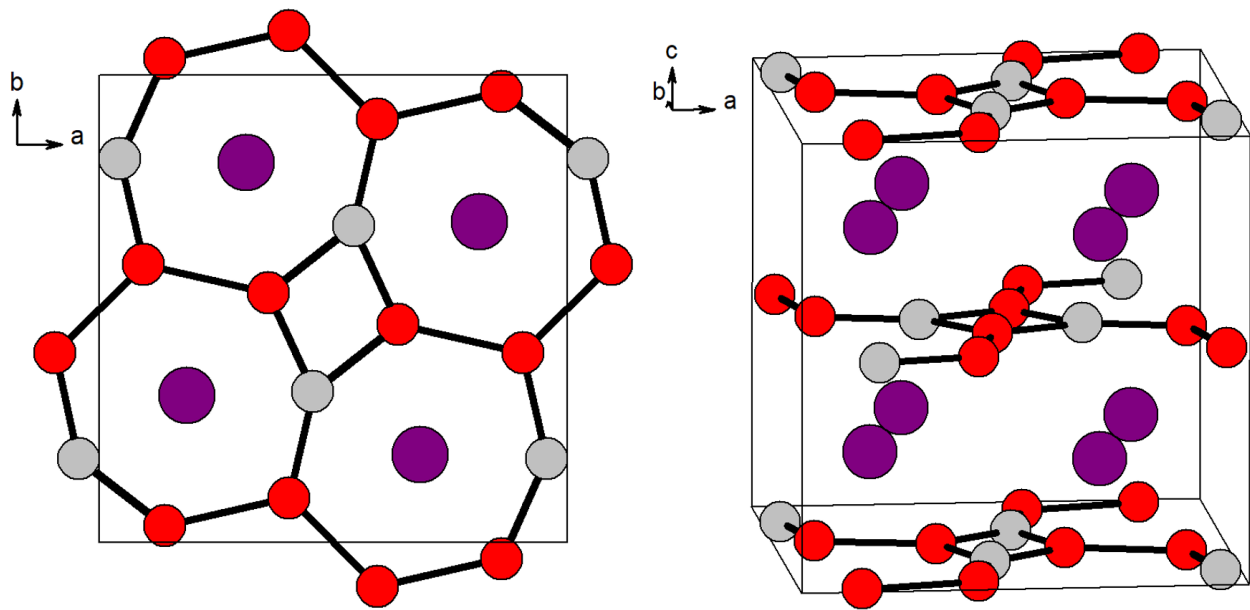


Abbildung 76: Kristallstruktur von ScB_2C mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der c -Achse, rechts: Blick entlang der b -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Scandiumatome.^[105]

$Sc_2B_{1,1}C_{3,2}$ bzw. $Sc_{98}B_{54}C_{157}$ wurde von SHI und TANAKA et al. erstmals in Form von Einkristallen entdeckt und die Kristallstruktur gelöst.^[114] Es kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterparametern $a = 23,710(9) \text{ \AA}$ und $c = 6,703(2) \text{ \AA}$.^[114] Dabei bilden Bor- und Kohlenstoff-Atome Graphit-ähnliche, leicht gewellte Schichten mit der formalen Zusammensetzung $[B_{1/3}C_{2/3}]_{\infty}$. Diese sind alternierend mit Sc-C-Sc-Einheiten angeordnet und bilden laminare Schichten. In Abbildung 77 ist die Kristallstruktur gezeigt.

An den Einkristallen von $Sc_2B_{1,1}C_{3,2}$ sind diverse physikalische Eigenschaften wie der elektrische Widerstand im Bereich von 80 - 300 K und die magnetischen Suszeptibilitäten zwischen 5 und 300 K bestimmt worden.^[120]

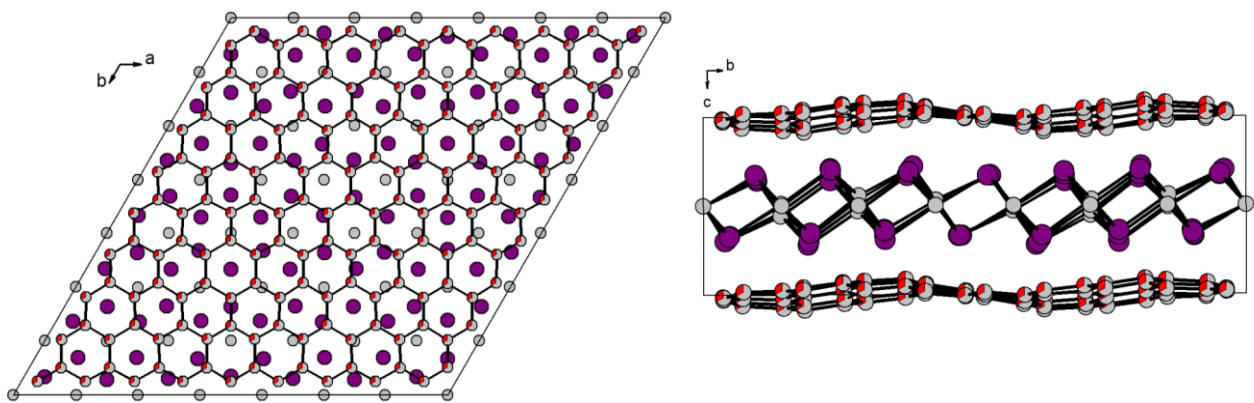


Abbildung 77: Kristallstruktur von $\text{Sc}_2\text{B}_{1,1}\text{C}_{3,2}$ mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der c -Achse, rechts: Blick entlang der a -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Scandiumatome.^[114]

Neben den zuvor genannten schichtartig aufgebauten Scandiumboridcarbiden sind zwei weitere Vertreter, Sc_2BC_2 und $\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$, im Sc-B-C-System bekannt. Deren Hauptstrukturmerkmal sind isolierte C-B-C-Hanteln mit B-C-Doppelbindungscharakter.

Sc_2BC_2 wurde erstmals 1982 von BAUER und BARS aus den Elementen im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert und die Kristallstruktur vorgestellt.^[121] Im Jahr 1990 wurde die elektronische Struktur von Sc_2BC_2 von HALET und SAILLARD theoretisch untersucht,^[122] ehe SHI, LEITHE-JASPER und TANAKA 1999 die Kristallstruktur an Einkristallen endgültig bestätigten.^[111] Sc_2BC_2 kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 3,3259(2) \text{ \AA}$ und $c = 10,6741(8) \text{ \AA}$.^[111] Die Kristallstruktur ist Abbildung 78 gezeigt. Zu den physikalischen Eigenschaften der Phase wurde noch nichts veröffentlicht.

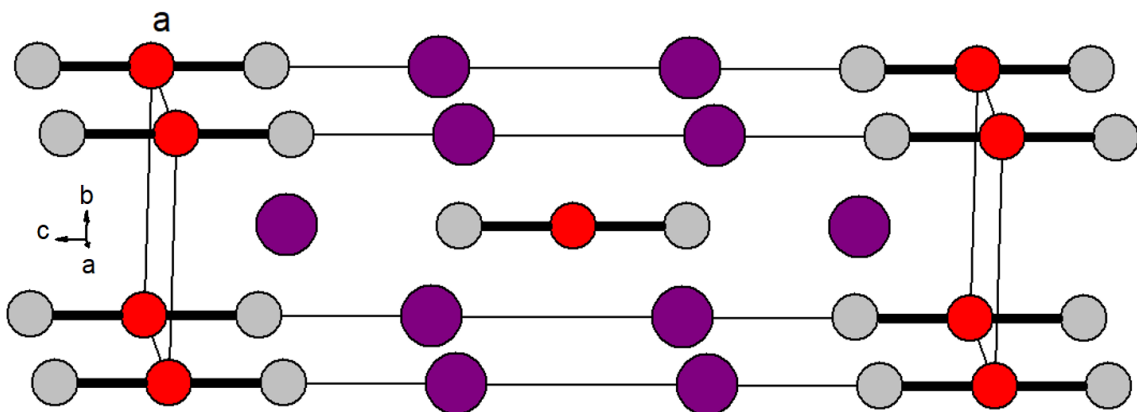


Abbildung 78: Kristallstruktur von Sc_2BC_2 mit eingezeichneter Elementarzelle; Blick entlang der a -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Scandiumatome.^[111]

$\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$ wurde erstmals von SHI, LEITHE-JASPER und TANAKA entdeckt sowie die Kristallstruktur an Einkristallen gelöst. Die Komposition der Phase wurde durch chemische Analyse von phasenreinen, polykristallinen Pulver bestätigt.^[113] $\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 3,3259(2) \text{ \AA}$ und $c = 10,6741(8) \text{ \AA}$.^[113] Neben den C-B-C-Hanteln liegen isolierte Kohlenstoffatome in der Kristallstruktur, die in Abbildung 79 gezeigt ist, vor. Zu den physikalischen Eigenschaften der Phase wurde noch nichts veröffentlicht.

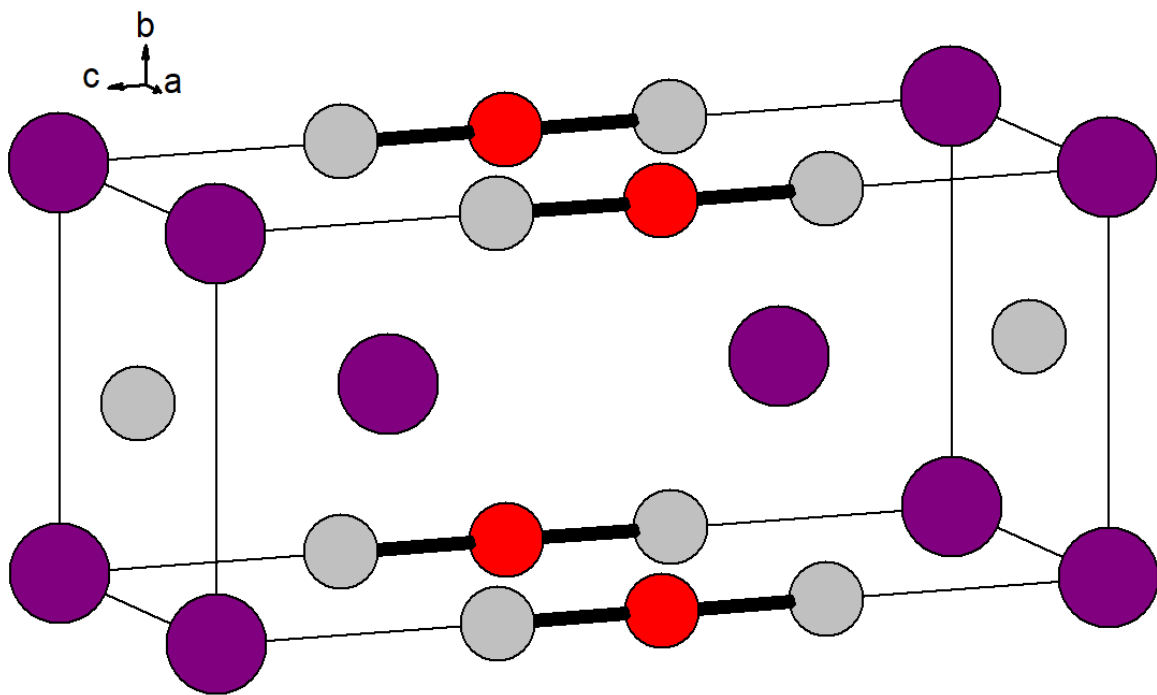


Abbildung 79: Kristallstruktur von $\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$ mit eingezeichneter Elementarzelle; Blick entlang der a -Achse. Rot: Bor-, hellgrau: Kohlenstoff- und violett: Scandiumatome.^[113]

3.4.2 Hochtemperatur-Synthese von Scandiumboridcarbiden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen der Scandiumboridcarbide ausschließlich im elektrischen Lichtbogenofen durchgeführt. Im Lichtbogenofen ist eine exakte Temperaturkontrolle nicht möglich. Um die Reproduzierbarkeit der Proben dennoch zu gewährleisten, wurden so viele Reaktionsparameter wie möglich konstant gehalten. Als Ausgangsmaterialien dienten die Elemente. In Tabelle 25 sind Informationen zu den verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 25: Chemikalien zur Synthese der Scandiumboridcarbide.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Sc	Smart Elements	Granulat	99,9	Sc
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
C	Merck	Pulver	99,9995	C

Die Elemente wurden im gewünschten Verhältnis eingewogen und zur besseren Homogenisierung zweimal in der Kugelmühle 90 Sekunden bei einer Frequenz von 15 Hz behandelt. Anschließend wurde das Gemisch bei einem Druck von zehn Tonnen zu einem Pressling verdichtet und dieser in den Lichtbogenofen eingebaut. Die thermische Behandlung im Lichtbogenofen erfolgte, wenn nicht explizit darauf hingewiesen, immer gleich. Hierzu wurden die Proben zunächst bei kleineren Stromstärken (80 A, 100 A, 120 A, 140 A) thermisch behandelt und schließlich dreimal bei maximaler Stromstärke (160 A) aufgeschmolzen. Das mögliche Aufschmelzen der Probe hängt neben der verwendeten Leistung vor allem von der elektrischen Leitfähigkeit der Probe ab. Je höher die Leitfähigkeit ist, desto einfacher kann die Probe aufgeschmolzen werden. Gut leitende Materialien wie metallische Verbindungen koppeln schneller mit dem entstehenden Lichtbogen, woraus eine überwiegend intrinsische Erwärmung der Probe erfolgt. Bei schlecht leitenden Proben wie borreichen Verbindungen koppelt der Lichtbogen nahezu ausschließlich mit dem Kupfertiegel, wonach die Probe zunächst indirekt erwärmt wird. Durch Erwärmung borreicher Verbindungen steigt deren elektrische Leitfähigkeit, wodurch es ebenfalls möglich ist, diese Proben bei höherer Leistung aufzuschmelzen. Neben der Zusammensetzung der Proben besitzt die Oberfläche des Kupfertiegels einen großen Einfluss auf das Aufschmelzverhalten. Durch Bedeckung der Oberfläche mit Verunreinigungen, verursacht durch die thermische Behandlung der Probe, wird der Kontakt zwischen Probe und Tiegel und somit die Leitfähigkeit durch die Probe beeinflusst, wonach das Aufschmelzen erschwert wird. Daher wurde die Probe während der thermischen Behandlung bei starker Bedeckung der Tiegeloberfläche ausgebaut und der Kupfertiegel zunächst gereinigt, ehe die thermische Behandlung fortgesetzt wurde. Die resultierende Schmelzperle wurde abschließend zu feinem Pulver verrieben. Die Charakterisierung der Pulver erfolgte mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie.

Die gezielte Synthese der einzelnen Phasen erfolgte über die Variation des Einwaageverhältnisses. Die Einwaagen zur Synthese der Scandiumboridcarbide sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Einwaagen und molare Mengenverhältnisse für die Synthesen der Scandiumboridcarbide.

Zielverbindung	Einwaage- Bezeichnung	Einwaageverhältnis Sc:B:C	$m(\text{Sc})$ / g	$m(\text{B})$ / g	$m(\text{C})$ / g
ScB₂C₂	13_1	1:1:2,2	0,2977	0,1360	0,1750
	13_2	1:2:2	0,2977	0,1432	0,1591
	13_3	1:1,9:2,5	0,2977	0,1360	0,1988
	13_4	1:1,9:2,2	0,3970	0,1814	0,2333
Sc₂BC₂	15_1	2:1:2,2	0,4325	0,0520	0,1271
	15_2	2:1:2,1	0,3604	0,0433	0,1011
	15_3	2:1:2,3	0,3604	0,0433	0,1107
	15_5	2:0,95:2,2	0,3604	0,0412	0,1059
ScB₂C	14_1	1:2:1	0,2288	0,1100	0,0611
	14_2	1:2:1,1	0,2288	0,1100	0,0672
	14_3	1:2,1:1	0,2288	0,1155	0,0611
	14_4	1,1:2:1	0,2517	0,1100	0,0611
	14_5	1:2,1:1,1	0,2288	0,1155	0,0672
Sc₃B_{0,75}C₃	16_1	3:0,75:3,2	0,3767	0,0226	0,1073
	16_2	3:0,8:3	0,3767	0,0242	0,1006
Sc₂B_{1,1}C_{3,2}	17_1	2:1,1:3,2	0,3206	0,0424	0,1370
	17_2	2:1,1:3,4	0,3206	0,0424	0,1456

Durch Optimierung der Einwaagen konnten Sc₂BC₂ und ScB₂C₂ reproduzierbar und nahezu phasenrein hergestellt werden. Bei beiden Phasen war es notwendig, einen Überschuss an Kohlenstoff einzusetzen. Sc₂BC₂ konnte zudem nur bei Verwendung einer maximalen Stromstärke von 140 A phasenrein hergestellt werden. Wenn höhere Stromstärken eingestellt wurden, wurden Mischungen mit Sc₃B_{0,75}C₃ erhalten.

ScB₂C konnte nur in Kombination mit ScB₂C₂ und ScB₂ erhalten werden. Demnach war die Reaktionstemperatur oder die Reaktionszeit zu gering, um die Verbindung phasenrein herzustellen. Versuche zur nachträglichen thermischen Behandlung des Produktgemischs im Hochfrequenz-Induktionsofen oder im Lichtbogenofen nach der ersten Umsetzung im Lichtbogen brachten keine Verbesserungen der Phasenreinheit.

Die beiden Phasen Sc₃B_{0,75}C₃ und Sc₂B_{1,1}C_{3,2} lagen ebenfalls nur in Produktmischungen vor. Da die physikalischen Eigenschaften von Sc₂B_{1,1}C_{3,2} literaturbekannt sind^[120], wurde im Rahmen dieser Arbeit auf eine aufwendige Syntheseoptimierung verzichtet.

In den Produkten nach angestrebter Umsetzung zu Sc₃B_{0,75}C₃ lagen Verunreinigungen mit Sc₂BC₂ vor. Versuche zur nachträglichen thermischen Behandlung des Produktgemischs im Hochfrequenz-Induktionsofen oder im Lichtbogenofen nach der ersten Umsetzung im Lichtbogen brachten keine

Verbesserungen der Phasenreinheit. Weiterhin stellte sich heraus, dass $\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$ und Sc_2BC_2 luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind und daher auf eine Syntheseoptimierung für $\text{Sc}_3\text{B}_{0,75}\text{C}_3$ verzichtet wurde.

3.4.3 Sc_2BC_2

3.4.3.1 Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von Sc_2BC_2

Die exakten Reaktionsbedingungen zu den Lichtbogen-Synthesen von Sc_2BC_2 sind in Tabelle 27 aufgeführt. Entscheidend für die erfolgreiche Synthese von Sc_2BC_2 war hierbei die Verringerung der maximalen Leistung des Lichtbogenofens zum Aufschmelzen der Probe sowie die Erhöhung des Kohlenstoffanteils in der Einwaage. Im Verlaufe der Synthesen stellte sich heraus, dass Sc_2BC_2 luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich ist, weshalb die Synthesenachbereitung unter Schutzgasatmosphäre im Handschuhkasten erfolgte. Bei längerer Exposition der Sc_2BC_2 -Proben an Luft konnte Sc_2OC als Nebenprodukt identifiziert werden.

Tabelle 27: Ansätze und Reaktionsbedingungen der Lichtbogen-Synthesen von Sc_2BC_2 .

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	maximale Leistung / A
JLS11	15_1	Sc, B (P1), C	140
JLS13	15_1	Sc, B (P1), C	140
JLS20	15_2	Sc, B (P1), C	140
JLS21	15_3	Sc, B (P1), C	140
JLS29	15_5	Sc, B (P1), C	140
JLS31	15_1	Sc, B (P1), C	140

Die Reproduzierbarkeit der Synthese von Sc_2BC_2 ist in Abbildung 80 im Vergleich mit den Literaturdaten von Sc_2BC_2 gezeigt. Der zunächst nicht identifizierbare Reflex in den Röntgenpulverdiffraktogrammen bei $43^\circ 2\theta$ ist ebenfalls in allen Proben enthalten. Dieser konnte im Verlauf der Syntheseoptimierung von Sc_2BC_2 und ScB_2C_2 der binären Verbindung ScB_2 zugeordnet werden, wobei eine Verschiebung des Reflexes zu größeren 2θ -Werten im Vergleich zu den Literaturdaten von ScB_2 beobachtet werden konnte. Diese Verschiebung beruht auf dem Einbau von Wolfram in ScB_2 und wird in Abschnitt 3.5.2 näher diskutiert. Die Wolframverunreinigungen der Proben kann zum einen durch die Verwendung der Wolframschweißnadel und zum anderen durch die Homogenisierung in dem Wolframcarbid-Kugelmahlbecher begründet werden. Letztere spielt allerdings eine entscheidende Rolle zur gezielten Synthese der einphasigen

Scandiumboridcarbide. Versuche ohne Homogenisierung der Edukte in der Kugelmühle führten zu Produktgemischen bestehend aus unterschiedlichen Scandiumboridcarbiden.

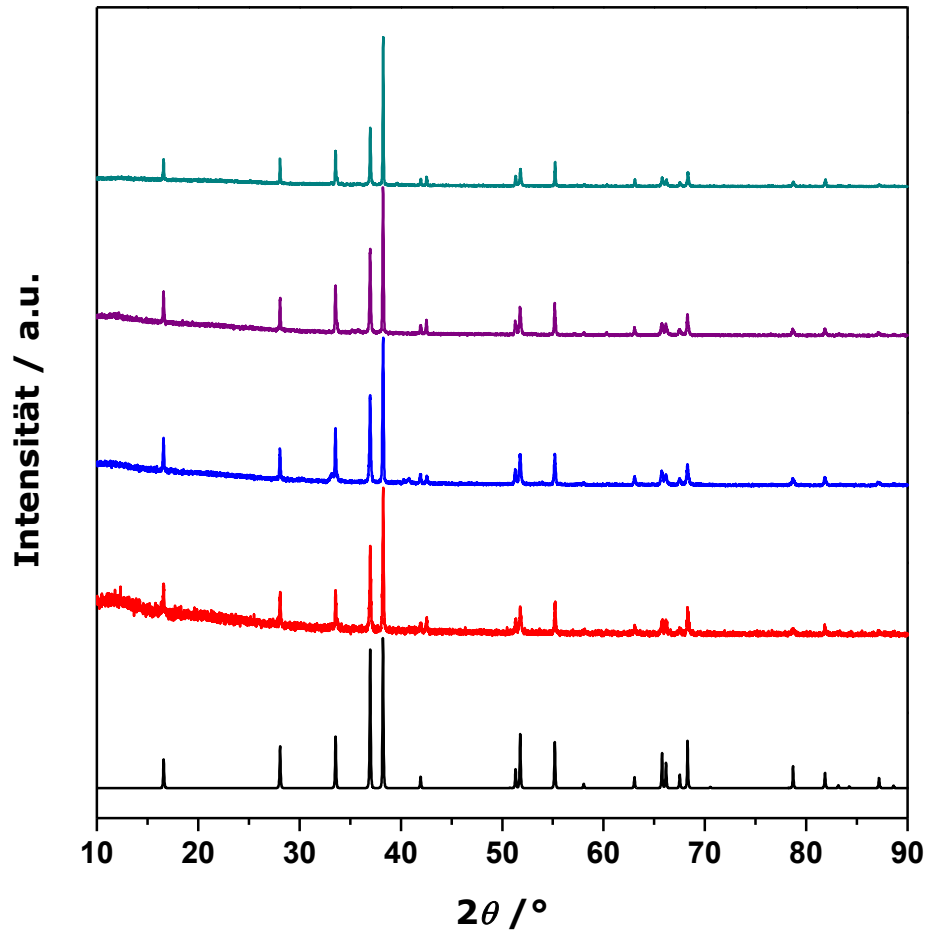


Abbildung 80: Röntgenpulverdiffraktogramme von Sc_2BC_2 (cyan: JLS11, violett: JLS20, blau: JLS21, rot: JLS29) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Sc}_2\text{BC}_2^{[111]}$ (schwarz).

Eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur von Sc_2BC_2 (JLS11) basierend auf dem Strukturmodell von SHI, LEITHE-JASPER und TANAKA^[111] ist in Abbildung 81 gezeigt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 28 (Gitterparameter und Gütewerte) und in Tabelle 29 (Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter) aufgeführt und sind vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Literatur^[111].

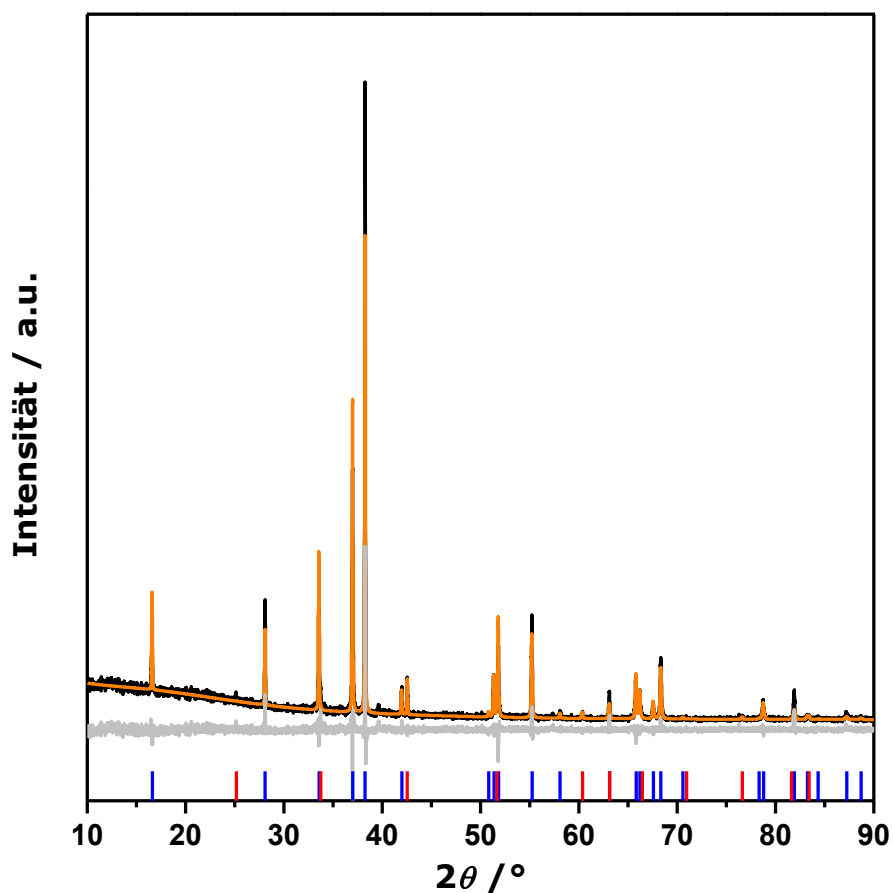


Abbildung 81: Röntgenpulverdiffraktogramm von Sc_2BC_2 (JLS11); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[111,123] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; blau: Sc_2BC_2 , rot: ScB_2 .

Tabelle 28: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Sc_2BC_2 (JLS11).

Summenformel	Sc_2BC_2	Sc_2BC_2 (Lit.) ^[111]	ScB_2	ScB_2 (Lit.) ^[123]
Phasenanteil / Gew.-%	97,1(2)	-	2,9(2)	-
Raumgruppe	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$P6/mmm$	$P6/mmm$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	117,80(1)	118,07	30,18	30,18
Gitterparameter / \AA	$a = 3,3233(1)$ $c = 10,6662(3)$	$a = 3,3259(2)$ $c = 10,6741(8)$	$a = 3,0644(3)$ $c = 3,5355(5)$	$a = 3,148$ $c = 3,516$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,0202(9)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	10			
Anzahl verfeinerter Parameter	32			
R_{exp}	12,23			
R_{wp}	14,50			
R_{p}	10,78			
GOF	1,19			

Tabelle 29: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Sc_2BC_2 (JLS11).

Probe	JLS11			Literatur ^[111]		
Summenformel	Sc_2BC_2			Sc_2BC_2		
Atom	Sc	B	C	Sc	B	C
Wyckoff-Position	4e	2a	4e	4e	2a	4e
x/a	0	0	0	0	0	0
y/b	0	0	0	0	0	0
z/c	0,3512(2)	0	0,01548(6)	0,34759(1)	0	0,13816(4)
U_{iso}	0,0167(1)	0,0680(1)	0,030(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,005(1)
Besetzungsfaktor	1	1	1	1	1	1

3.4.3.2 Verdichtung von Sc_2BC_2

Nach der erfolgreichen und reproduzierbaren Synthese von Sc_2BC_2 wurde das pulverförmige Volumenmaterial in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen verdichtet. Das SPS-Experiment erfolgte bei einer Sintertemperatur von ca. 1370 °C. In Abbildung 82 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs von Sc_2BC_2 (JLS29) graphisch gezeigt.

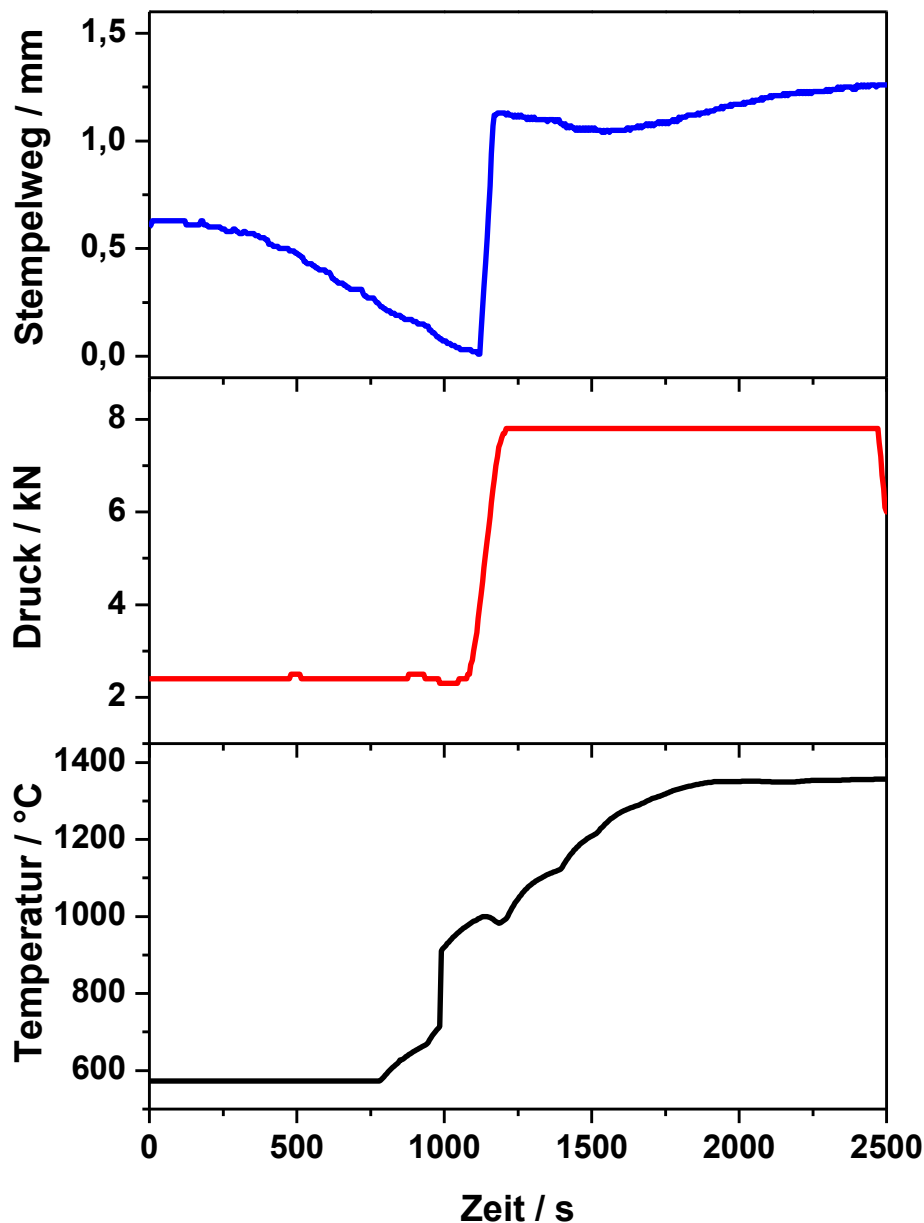


Abbildung 82: Pressvorgang für Sc_2BC_2 (JLS29); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

Nach der Verdichtung wurden die erhaltenen Presslinge zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zweier Presslinge (JLS11 und JLS29) sind in Abbildung 83 im Vergleich mit den Literaturdaten von Sc_2BC_2 und $\text{Sc}_2\text{B}_{1,1}\text{C}_{3,2}$ gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass der Pressling von JLS11 einige zusätzliche Reflexe aufweist. Diese konnten auf die Lagerung unter Luft und der Entstehung von Sc_2OC zurückgeführt werden. Daher wurde die Probe JLS29 unter Schutzgas gelagert und die verwendete Graphitmatrize vor der

Verdichtung im Vakuum ausgeheizt. Durch Eliminierung der Sauerstoffquelle konnte somit Sc_2BC_2 phasenrein verdichtet werden.

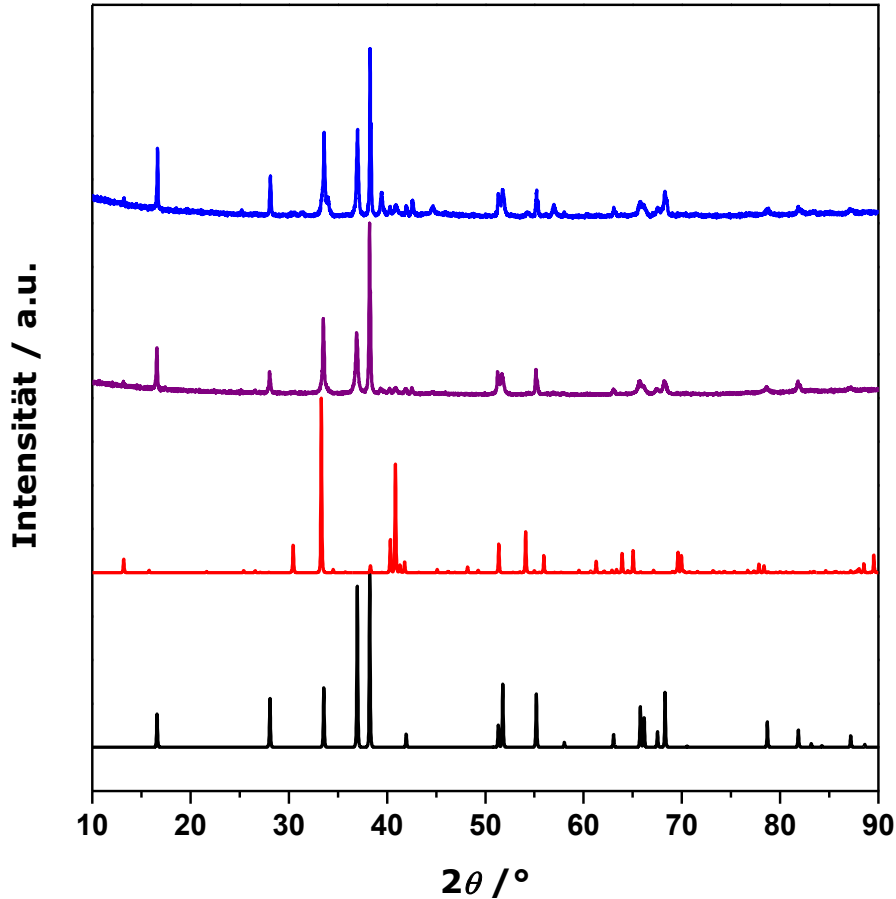


Abbildung 83: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von Sc_2BC_2 (blau: JLS11, violett: JLS29) nach der Verdichtung durch SPS im Vergleich mit den Literaturdaten von Sc_2BC_2 ^[111] (schwarz) und $\text{Sc}_2\text{B}_{1.1}\text{C}_{3.2}$ ^[114] (rot).

3.4.3.3 Thermoelektrische Charakterisierung von Sc_2BC_2

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von Sc_2BC_2 erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an der erfolgreich kompaktierten Probe (JLS29). Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 800 °C gemessen. Nach der Messung im LSR-3-Messstand wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. Oberflächlich konnten oxidische Verunreinigungen nachgewiesen werden, die durch Polieren der Oberfläche entfernt wurden. Aufgrund der Empfindlichkeit von Sc_2BC_2 gegenüber Luft bzw. Feuchtigkeit wurde auf einen zweiten Messzyklus im LSR-3-Messstand verzichtet und direkt die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode

temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazität mittels DSC verwendet. Die Dichte wurde zu $3,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt, was der kristallographischen Dichte von Sc_2BC_2 von $3,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sehr nahe kommt. Abweichungen von der kristallographischen Dichte können durch die Verunreinigungen und die Messungenauigkeit erklärt werden. Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe sind in Abbildung 84 gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von Sc_2BC_2 aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 85 gezeigt. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^5 - 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ im Bereich von metallischen Verbindungen. Die niedrigen negativen Seebeck-Koeffizienten identifizieren Sc_2BC_2 als *n*-Typ-Leiter. Aufgrund des metallischen Verhaltens von Sc_2BC_2 ist die resultierende thermoelektrische Güte vernachlässigbar gering.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurde die gemessene Probe erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Verdichtung und nach der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften ist in Abbildung 86 gezeigt. Hierbei sind keine signifikanten Abweichungen erkennbar, wodurch die Phasenstabilität von Sc_2BC_2 während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften bewiesen ist.

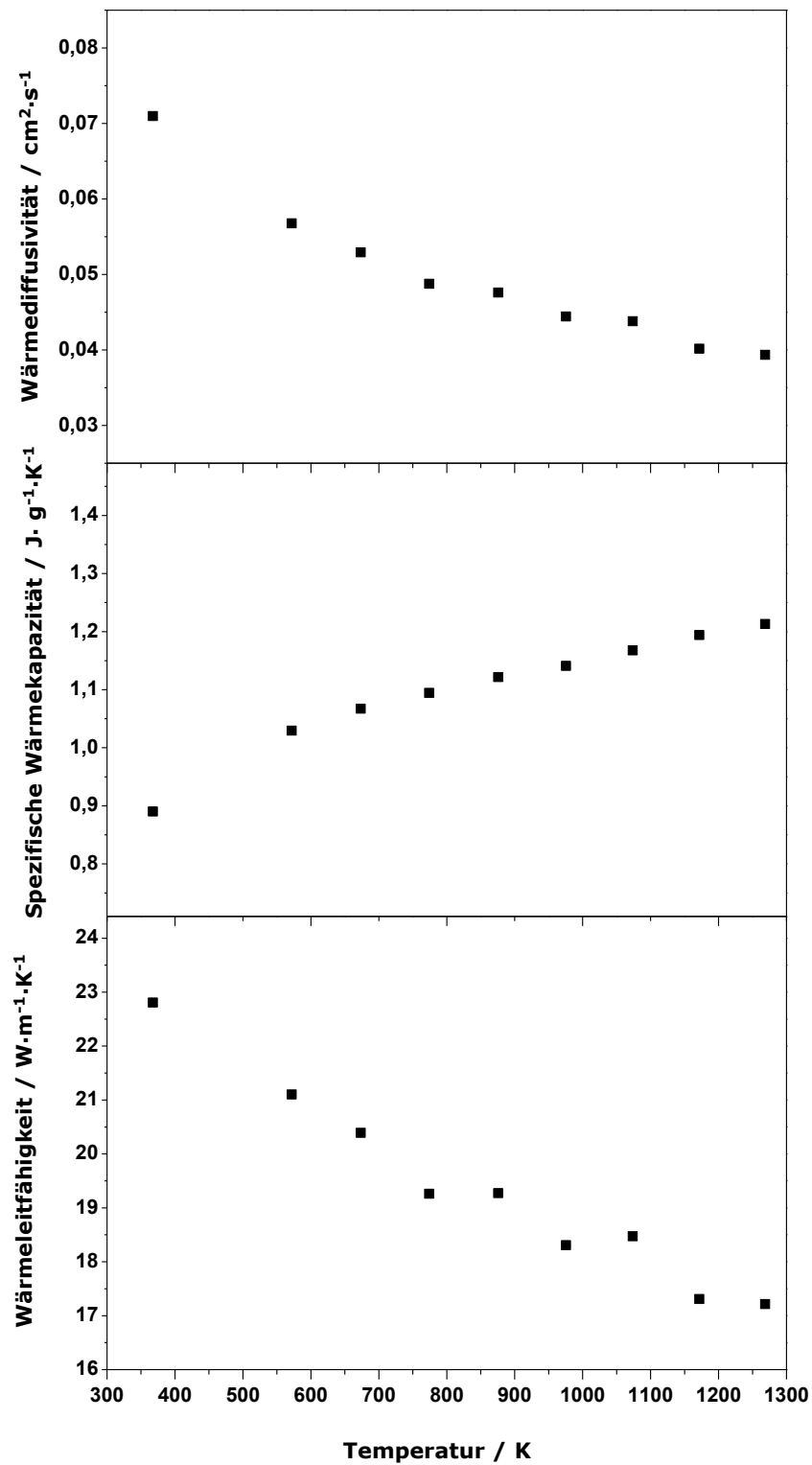


Abbildung 84: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie die daraus berechneten Wärmeleitfähigkeiten (unten) von Sc_2BC_2 (JLS29).

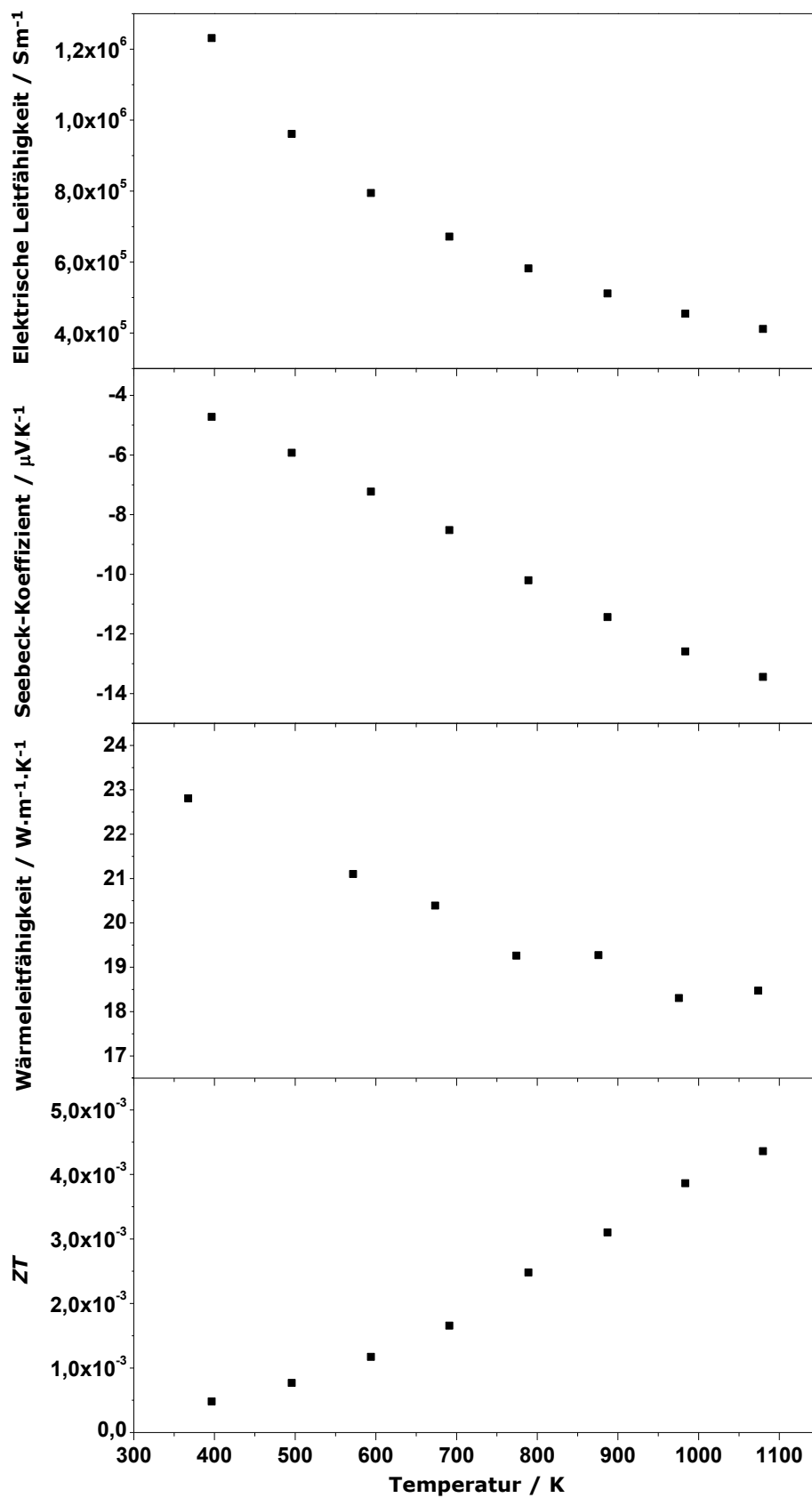


Abbildung 85: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von Sc_2BC_2 (JLS29).

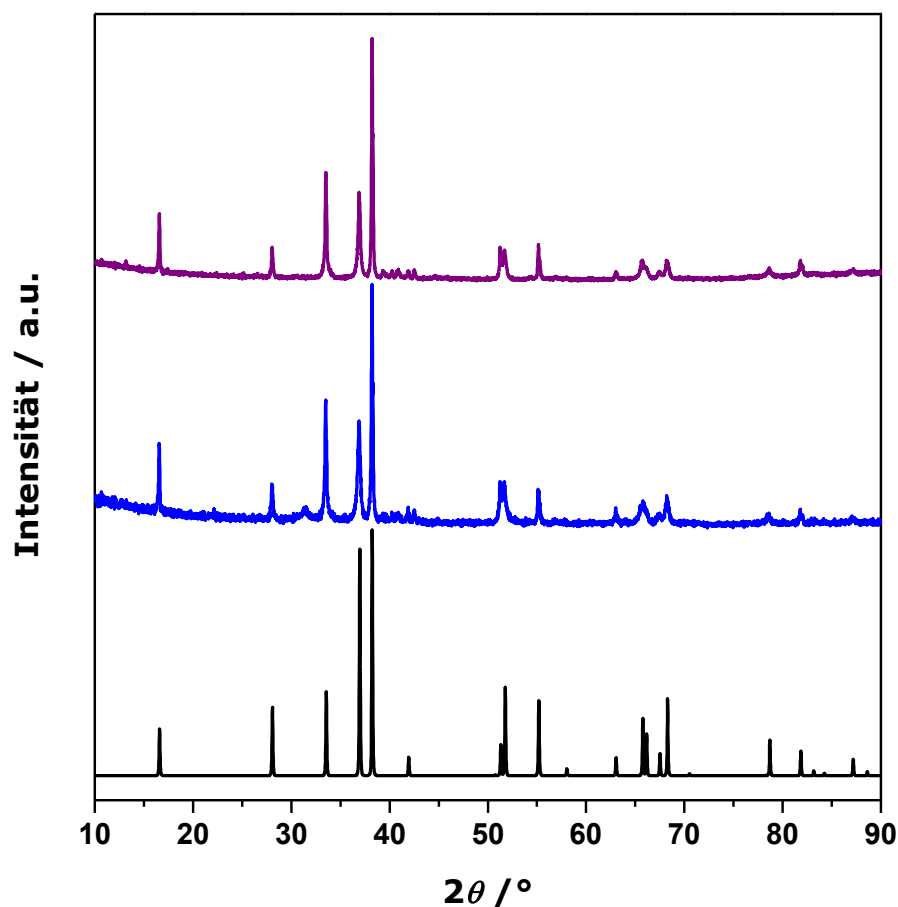


Abbildung 86: Röntgenpulverdiffraktogramme des Presslings von Sc_2BC_2 (JLS29) vor (violett) und nach den thermoelektrischen Messungen (blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Sc}_2\text{BC}_2^{[111]}$ (schwarz).

3.4.3.4 Magnetische Eigenschaften von Sc_2BC_2

Die magnetischen Eigenschaften von Sc_2BC_2 wurden temperatur- und feldabhängig mithilfe eines SQUIDS (Quantum Design MPMS) gemessen. Hierzu wurde das Pulver im Handschuhkasten in eine Polypropylenkapsel gefüllt. Die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung wurde unter einem Magnetfeld von 20 Oe unter FC- (*field cooled*) und ZFC- (*zero field cooled*) Bedingungen zwischen 5 K und 20 K durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 87 gezeigt. Beide Messungen zeigen paramagnetische Eigenschaften mit einem Übergang bei einer Temperatur von 7 K, der auf supraleitende Eigenschaften von Sc_2BC_2 zurückzuführen ist.

Außerdem wurde die Magnetisierung von Sc_2BC_2 in Abhängigkeit zum angelegten Magnetfeld zwischen -60 kOe bis 60 kOe bei einer Temperatur von 5 K gemessen. Die Hystereseschleife wurde bei einem Kehrfeld von 0 kOe bis 60 kOe bis -60 kOe bis 60 kOe aufgezeichnet und ist in Abbildung

88 gezeigt. Die feldabhängige Messung bei 5 K zeigt typisches paramagnetisches Verhalten von Sc_2BC_2 .

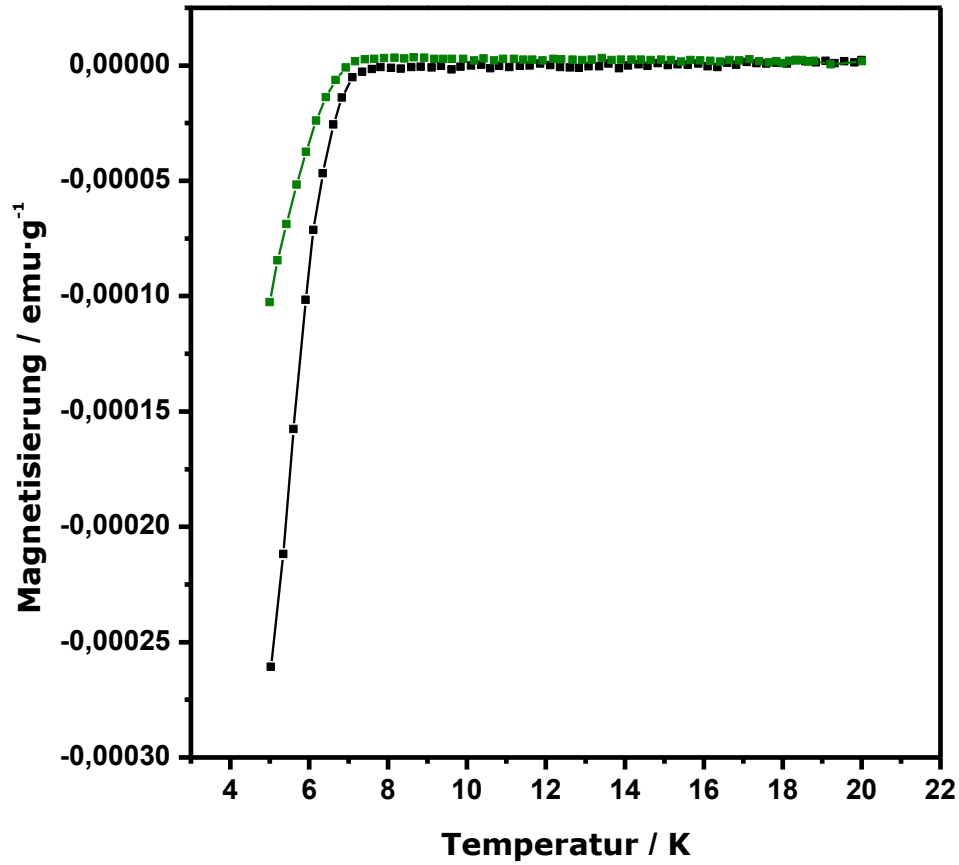


Abbildung 87: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für Sc_2BC_2 bei einem angelegten Magnetfeld von 20 Oe. Grün: Field cooled-Messung und schwarz: Zero field cooled-Messung.

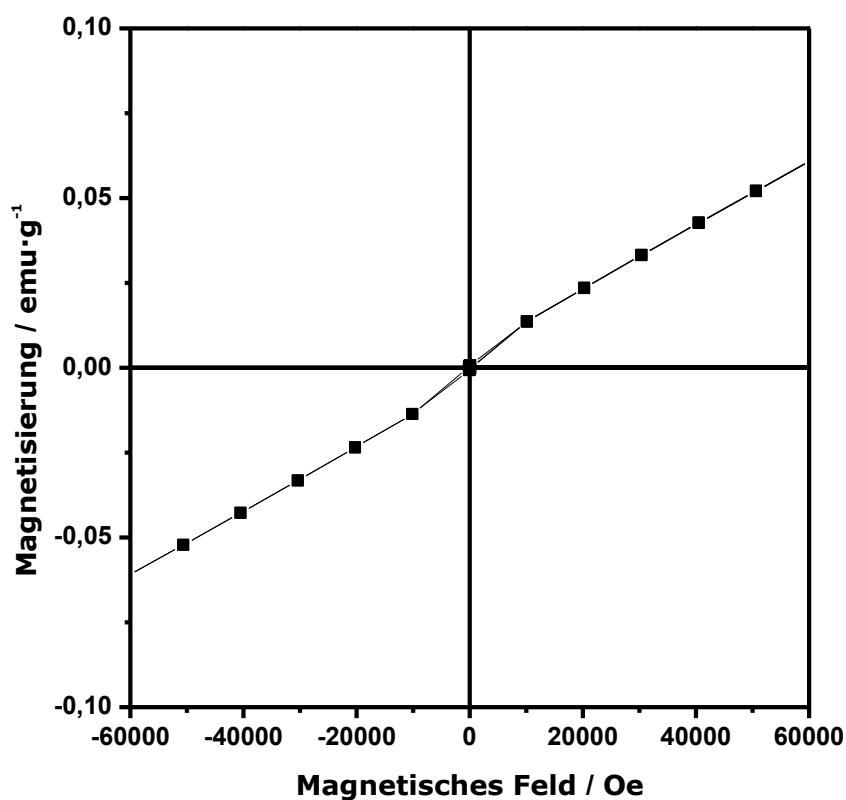


Abbildung 88: Feldabhängige Messung der Magnetisierung von Sc₂BC₂ bei 5 K.

3.4.4 ScB₂C₂

3.4.4.1 Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB₂C₂

Die gewählten Reaktionsbedingungen bei Synthesen im Lichtbogenofen sind in Tabelle 30 aufgeführt. Zur erfolgreichen Synthese von ScB₂C₂ war es notwendig, den Kohlenstoffstoffgehalt zu erhöhen.

Tabelle 30: Ansätze zur Synthese von ScB₂C₂ im Lichtbogenofen.

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	maximale Leistung / A
JLS1	13_1	Sc, B (P1), C	160
JLS2	13_2	Sc, B (P1), C	160
JLS3	13_1	Sc, B (P1), C	160
JLS4	13_2	Sc, B (P1), C	160
JLS5	13_3	Sc, B (P1), C	160
JLS6	13_4	Sc, B (P1), C	160

Die Synthese von ScB_2C_2 führte zu reproduzierbaren Ergebnissen, wie die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 89 zeigen. Es treten Fremdreflexe bei 43° , 26° und $33^\circ 2\theta$ auf. Das Reflexmuster passt zu einer hexagonalen Zelle mit den Gitterparametern $a = 3,089 \text{ \AA}$ und $c = 3,438 \text{ \AA}$, ähnlich zur Elementarzelle von ScB_2 .^[124] Die Verschiebung der Gitterparameter zu größeren Winkeln kann durch einen Einbau von Wolfram in ScB_2 erklärt werden. Eine detaillierte Untersuchung dieses Systems wird in Kapitel 3.5.2 beschrieben. Die Anwesenheit von Wolfram in der Probe wurde qualitativ durch eine EDS-Messung bestätigt. Wolfram kann durch Abrieb des Wolframcarbid-Mahlbechers in die Probe gelangt sein. Versuche ohne Homogenisierung der Edukte in der Kugelmühle führten jedoch zu mehrphasigen Produktgemischen. Die Durchmischung der Edukte spielt somit eine entscheidende Rolle für die Synthese von ScB_2C_2 . Neben der detektierten Fremdphase $(\text{Sc/W})\text{B}_2$ fällt in den Pulverdiffraktogrammen auf, dass sich das Reflexmuster bzw. die Reflexintensitäten von ScB_2C_2 zu den Literaturdaten unterscheiden. Es wurde versucht eine Rietveld-Verfeinerung auf Basis des Strukturmodells von SMITH, JOHNSON und NORDINE^[112] durchzuführen. Deren Ergebnis lieferte allerdings keine zufriedenstellende Anpassung an die Röntgenpulverdiffraktogramme. Einzig mithilfe einer Le-Bail-Anpassung basierend auf dem zuvor genannten Strukturmodell war es möglich, das gemessene Diffraktogramm anzupassen. Die Ergebnisse der Le-Bail-Anpassung von ScB_2C_2 (JLS5) sind in Abbildung 90 gezeigt, und die Gitterparameter sind in Tabelle 31 aufgeführt.

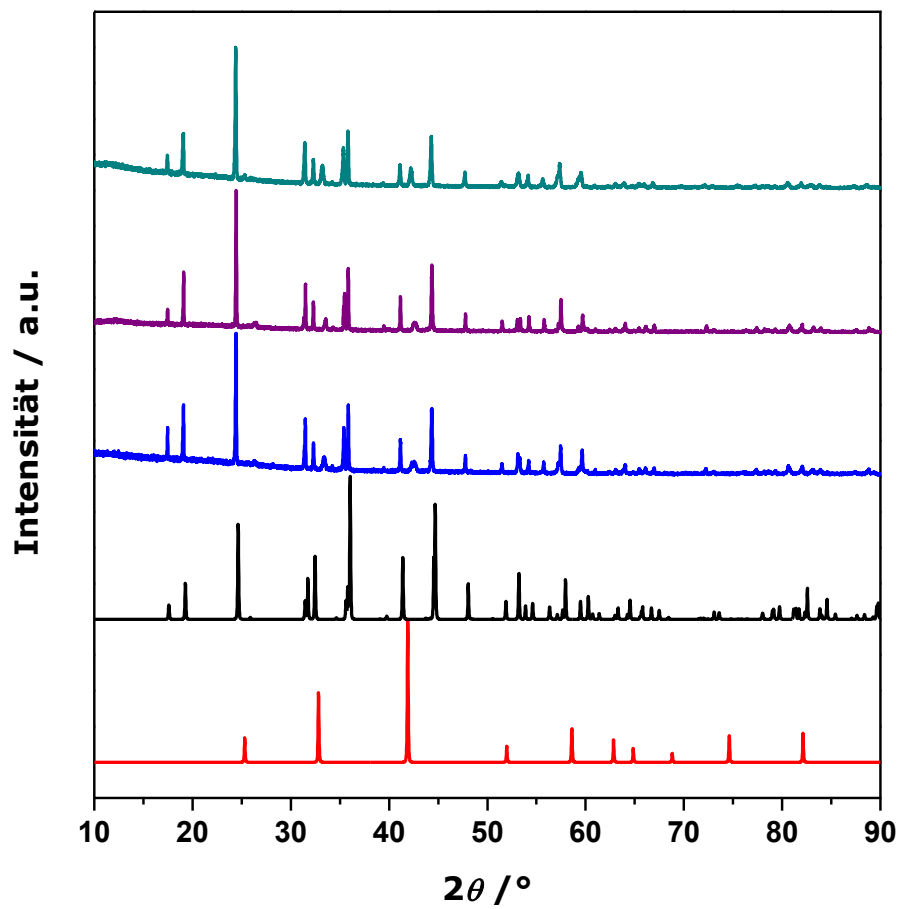


Abbildung 89: Röntgenpulverdiffraktogramme von ScB_2C_2 (cyan: JLS4, violett: JLS5, blau: JLS6) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{ScB}_2\text{C}_2^{[112]}$ (schwarz) und $\text{ScB}_2\text{C}_2^{[123]}$ (rot)

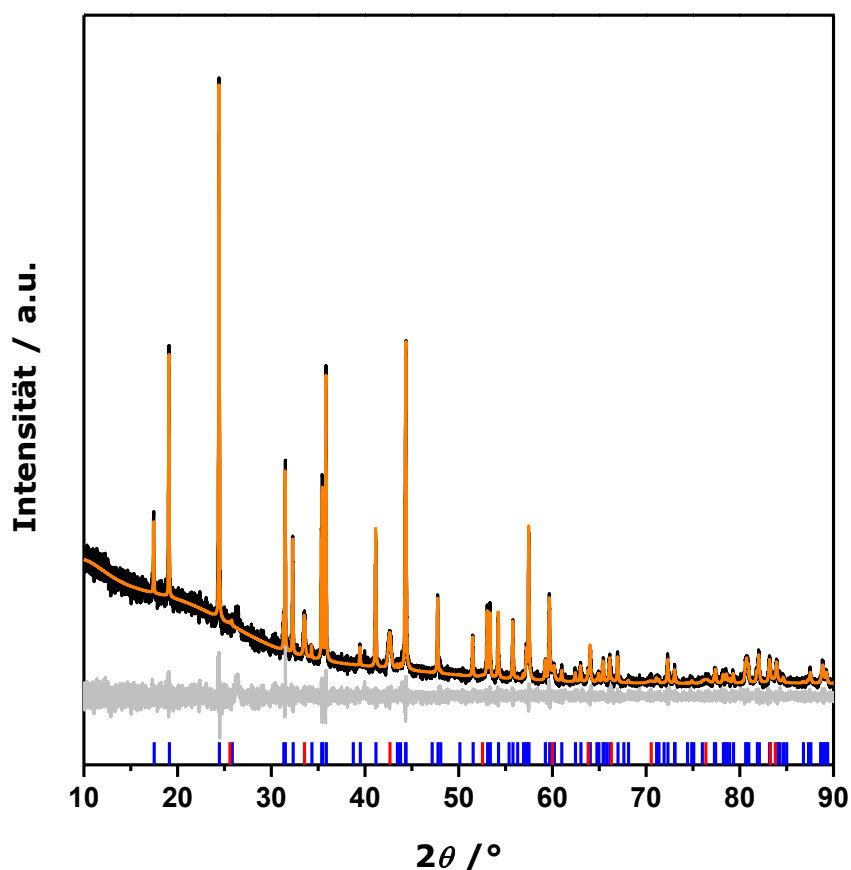


Abbildung 90: Röntgenpulverdiffraktogramm von ScB_2C_2 (JLS5); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[112,123] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen der Phasen; blau: ScB_2C_2 , rot: ScB_2 .

Tabelle 31: Gitterparameter und Ergebnisse der Le-Bail-Anpassung von ScB_2C_2 (JLS5).

Summenformel	ScB_2C_2	ScB_2C_2 (Lit.) ^[112]	$(\text{Sc/W})\text{B}_2$	ScB_2 (Lit.) ^[123]
Phasenanteil / Gew.-%	95,5(6)	-	4,5(6)	-
Raumgruppe	<i>Pbam</i>	<i>Pbam</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>P6/mmm</i>
Volumen der Elementarzelle / Å ³	179,36	179,36	30,18	30,18
Gitterparameter / Å	$a = 5,2212(2)$ $b = 10,1382(2)$ $c = 3,4486(7)$	$a = 5,1755$ $b = 10,0757$ $c = 3,4405$	$a = 3,0811(4)$ $c = 3,4795(1)$	$a = 3,148$ $c = 3,516$
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,035(1)			
Ordnung der Untergrundsfunktion	15			
Anzahl verfeinerter Parameter	12			
R_{exp}	9,87			
R_{wp}	8,88			
R_{p}	6,58			
GOF	0,90			

3.4.4.2 Verdichtung von ScB_2C_2

Nach Synthese von ScB_2C_2 wurde das pulverförmige Volumenmaterial in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen verdichtet. Die Durchführung des SPS-Experiments erfolgte bei einer Sintertemperatur von ca. 1650 °C. In Abbildung 91 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) des Pressvorgangs gezeigt.

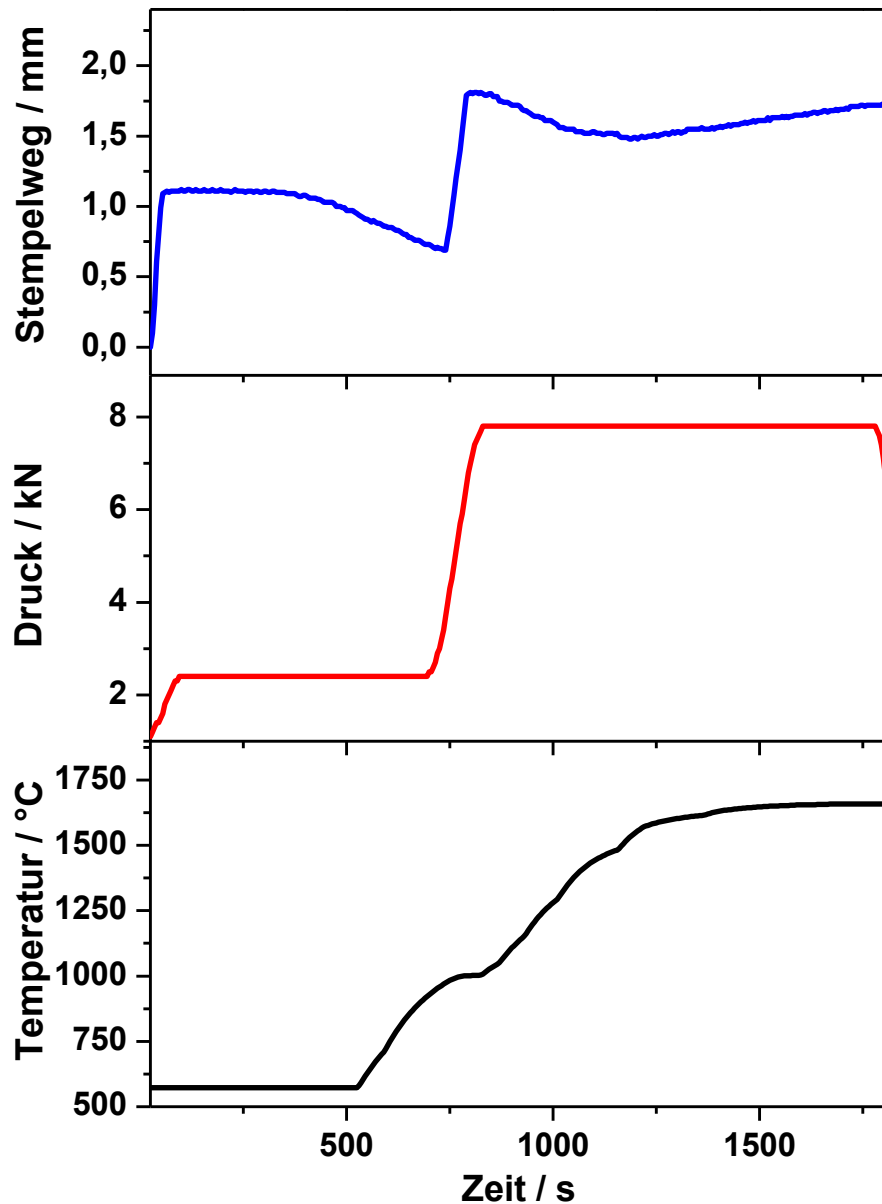


Abbildung 91: Pressvorgang für ScB_2C_2 (JLS5); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

Nach der Verdichtung wurden die erhaltenen Presslinge zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zweier Presslinge (JLS5 und JLS6) sind in Abbildung 92 gezeigt. Sie belegen, dass ScB_2C_2 erfolgreich verdichtet werden konnte. Die Presslinge enthielten auf der Oberfläche Reste der anhaftenden Graphitfolie, die nicht komplett entfernt werden konnte.

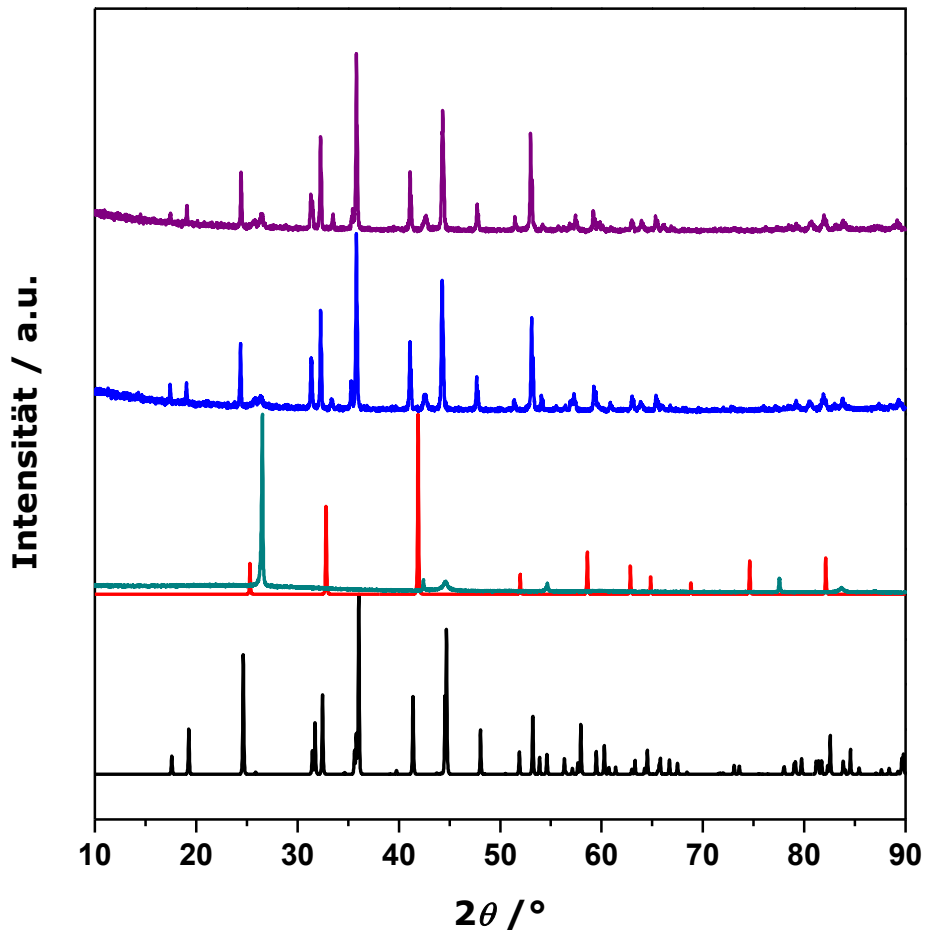


Abbildung 92: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von ScB_2C_2 (violett: JLS5, blau: JLS6) nach der Verdichtung im Vergleich mit Graphit (cyan) sowie den Literaturdaten von $\text{ScB}_2\text{C}_2^{[112]}$ (schwarz) und $\text{ScB}_2^{[123]}$ (rot).

3.4.4.3 Thermoelektrische Charakterisierung von ScB_2C_2

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von ScB_2C_2 erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den kompaktierten Proben (JLS5 und JLS6). Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 1000 °C gemessen. Nach der Messung im LSR-3-Messstand wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht. ScBO_3 konnte als Verunreinigung nachgewiesen und durch

Polieren der Oberfläche teilweise entfernt werden. Da die Messungen des elektrischen Widerstandes offensichtlich zur Oxidation der Probe führten, wurde auf einen zweiten Messzyklus verzichtet und direkt die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurden die Presslinge zerbrochen und zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazität mittels DSC verwendet. Zuvor war die Dichte im Pyknometer bestimmt worden: $3,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (JLS5) und $3,29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (JLS6), was sehr nahe an der kristallographischen Dichte von ScB_2C_2 ($3,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) liegt. Es konnte somit eine nahezu vollständige Verdichtung von ScB_2C_2 erreicht werden.

Aus den Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften sind in Abbildung 93 gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von ScB_2C_2 aus den thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 94 gezeigt. Beide Proben zeigen vergleichbare Werte für die thermoelektrischen Eigenschaften. Der geringe Unterschied kann durch die Verunreinigungen in den Proben zurückgeführt werden. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ im Bereich der metallischen Verbindungen. Die niedrigen positiven Seebeck-Koeffizienten identifizieren ScB_2C_2 als *p*-Typ-Leiter. Aufgrund der niedrigen Seebeck-Koeffizienten von ScB_2C_2 ist die resultierende thermoelektrische Güte vernachlässigbar gering.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurde die gemessene Probe erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme nach Verdichtung und Messung der thermoelektrischen Eigenschaften ist in Abbildung 86 gezeigt. Hierbei sind signifikante Abweichungen erkennbar, die auf die Oxidation von ScB_2C_2 zu ScBO_3 zurückzuführen sind.

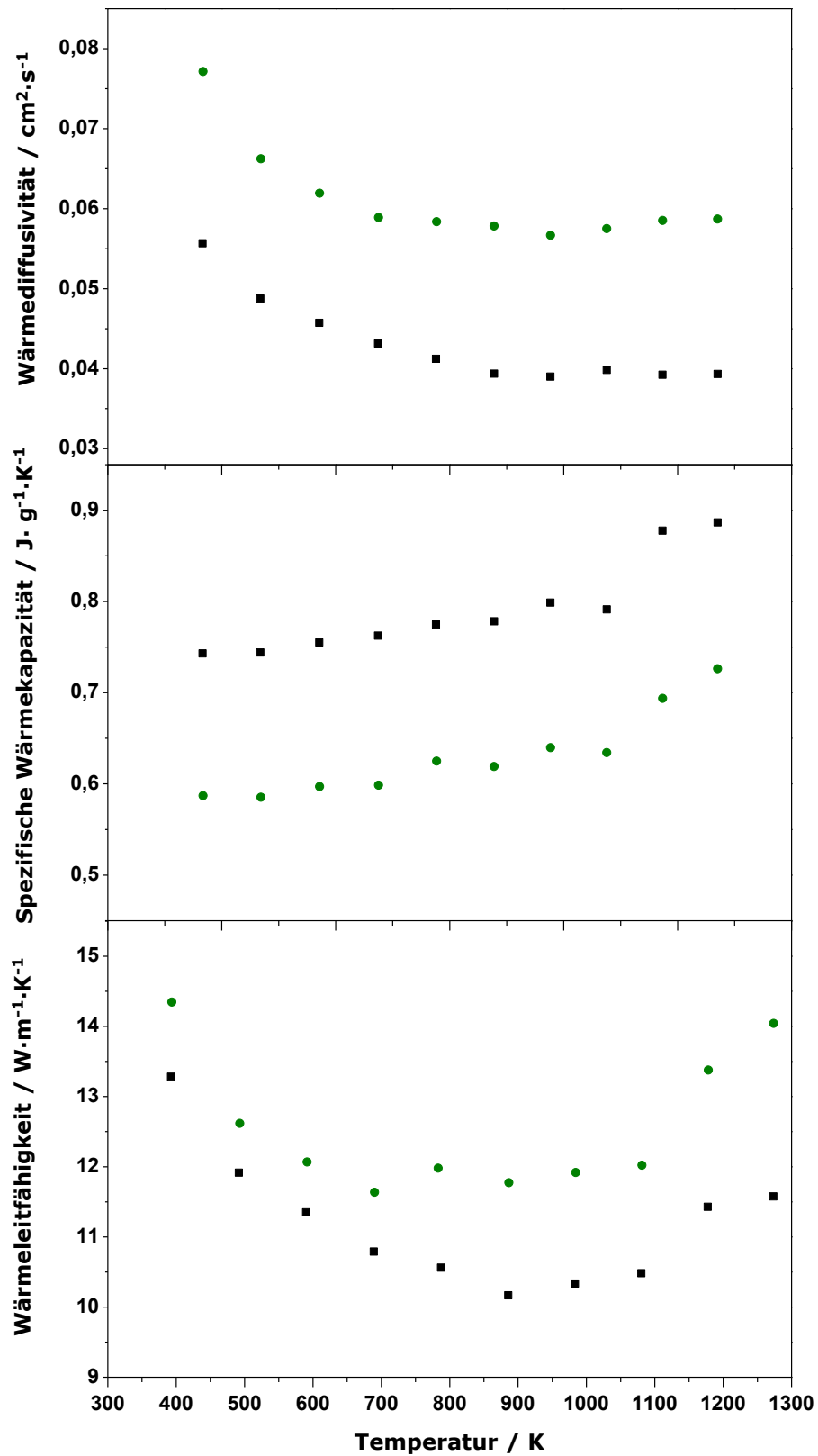


Abbildung 93: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von ScB₂C₂; JLS5 (schwarze Quadrate) und JLS6 (grüne Punkte).

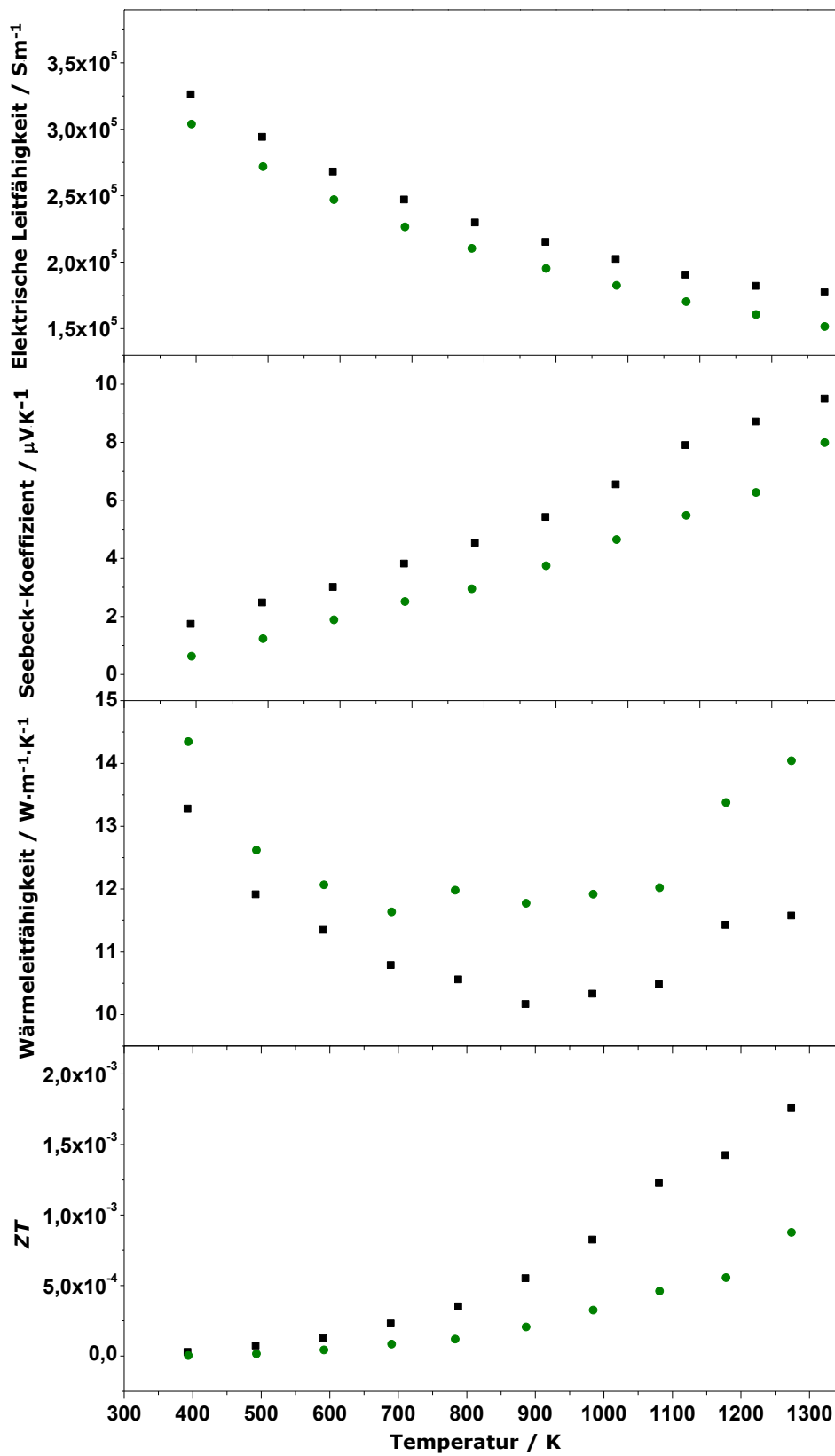


Abbildung 94: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von ScB₂C₂; JLS5 (schwarze Quadrate) und JLS6 (grüne Punkte).

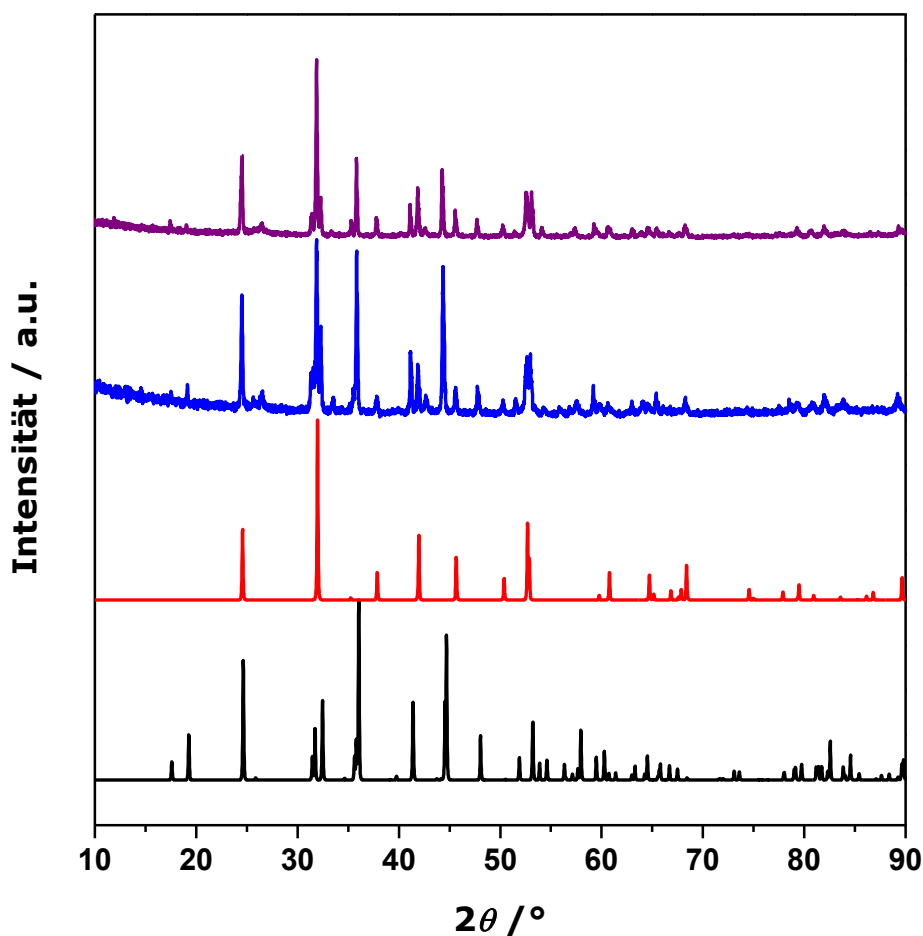


Abbildung 95: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge nach den thermoelektrischen Messungen von ScB₂C₂; JLS5 (violett) und JLS6 (blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB₂C₂^[112] (schwarz) und ScBO₃^[125] (rot).

3.4.4.4 Magnetische Eigenschaften von ScB₂C₂

Die magnetischen Eigenschaften von ScB₂C₂ wurden temperatur- und feldabhängig mithilfe eines SQUIDs (Quantum Design MPMS) gemessen. Hierzu wurde das Pulver im Handschuhkasten in eine Polypropylenkapsel gefüllt. Die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung wurde in einem Magnetfeld von 20 Oe unter ZFC-Bedingungen (*zero field cooled*) zwischen 5 K und 20 K durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 96 gezeigt. Die Messung zeigt paramagnetisches Verhalten mit einem Übergang bei einer Temperatur von 7 – 8 K. Dieser ist aufgrund der geringen Magnetisierung (zwei Dimensionen kleiner als bei Sc₂BC₂) auf Verunreinigungen in der Probe und nicht auf ScB₂C₂ zurückzuführen.

Außerdem wurde die Magnetisierung von ScB₂C₂ in Abhängigkeit zum angelegten Magnetfeld zwischen -60 kOe bis 60 kOe bei einer Temperatur von 5 K gemessen (Abbildung 97). Die feldabhängige Messung bei 5 K zeigt typisches paramagnetisches Verhalten von ScB₂C₂.

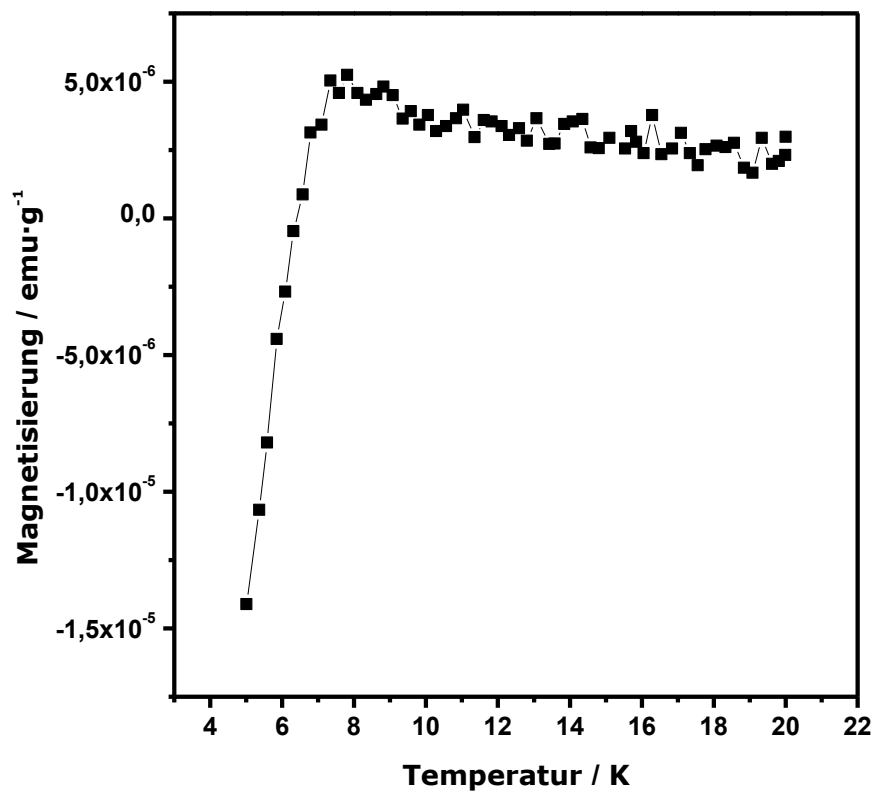


Abbildung 96: Magnetisierung (ZFC) in Abhängigkeit von der Temperatur für ScB₂C₂ bei einem angelegten Magnetfeld von 20 Oe.

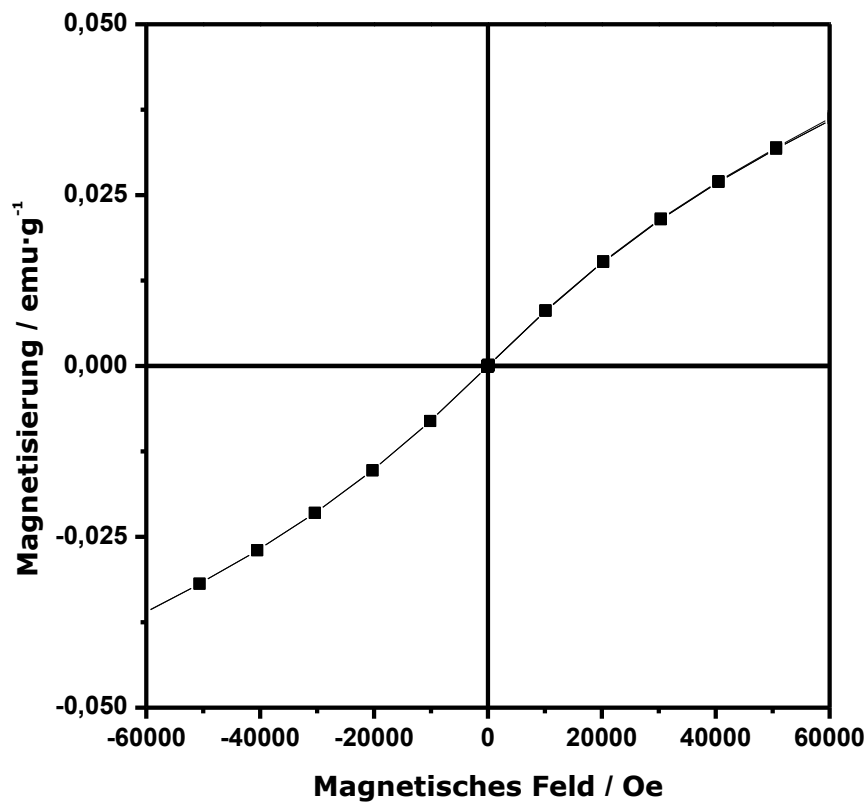


Abbildung 97: Feldabhängige Messung der Magnetisierung von ScB₂C₂ bei 5 K.

3.4.5 Schlussfolgerungen

Im System der Scandiumboridcarbide konnten die beiden Phasen Sc_2BC_2 und ScB_2C_2 reproduzierbar sowie nahezu phasenrein im elektrischen Lichtbogenofen synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden.

Weiterhin wurden beiden Phasen erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Beide Phasen weisen hohe elektrische Leitfähigkeiten und metallisches Verhalten auf. Hieraus resultiert eine sehr geringe thermoelektrische Güte.

Die magnetischen Eigenschaften von Sc_2BC_2 und ScB_2C_2 wurden mit Hilfe von feldabhängigen und temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung bestimmt. Beide Phasen zeigen paramagnetisches Verhalten. Für Sc_2BC_2 wurde unter einem Magnetfeld von 20 Oe bei ca. 7 K ein magnetischer Übergang beobachtet werden, die auf supraleitende Eigenschaften hindeuten.

3.5 Scandiumboride

3.5.1 Stand der Literatur

Das Auftreten der mit Wolfram verunreinigten ScB_2 -Fremdphase bei der Synthese der Scandiumboridcarbide warf die Frage auf, ob eine gezielte Untersuchung des Systems bereits erfolgte. Das binäre Scandiumdiborid ist in der Literatur sehr ausführlich beschrieben. Erstmals wurde ScB_2 1958 von ZHURAVLEV und STEPANOVA synthetisiert.^[124] 1970 wurde die Kristallstruktur mit Pulverdaten gelöst und später durch Einkristalldiffraktometrie bestätigt.^[123,126] ScB_2 kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6/mmm$ mit den Gitterparametern $a=3,148 \text{ \AA}$ und $c=3,516 \text{ \AA}$ im AlB_2 -Typ. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 98 gezeigt.

Die elektronische Struktur sowie hieraus resultierende Eigenschaften von ScB_2 wurden von mehreren Arbeitsgruppen theoretisch vorhergesagt^[127-134] und experimentell nachgewiesen.^[126,129-130,134-135] Die thermoelektrischen Eigenschaften von ScB_2 wurden allerdings noch nicht veröffentlicht.

Zum System $(\text{Sc/W})\text{B}_2$ gibt es nur eine Arbeit von MIKHALENKO et al. aus dem Jahr 1991 in der Literatur.^[136] In dieser wurde der Einbau von Wolfram in ScB_2 bei 1000 °C versucht. Aus dieser Arbeit geht hervor, dass 30 mol-% Scandium in ScB_2 durch Wolfram substituiert werden können. Höhere Wolframanteile in den Eduktzusammensetzungen führten zur Bildung von WB_2 als Nebenphase. Zu den physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle bzw. den Einfluss der Wolframdotierung ist noch nichts bekannt.

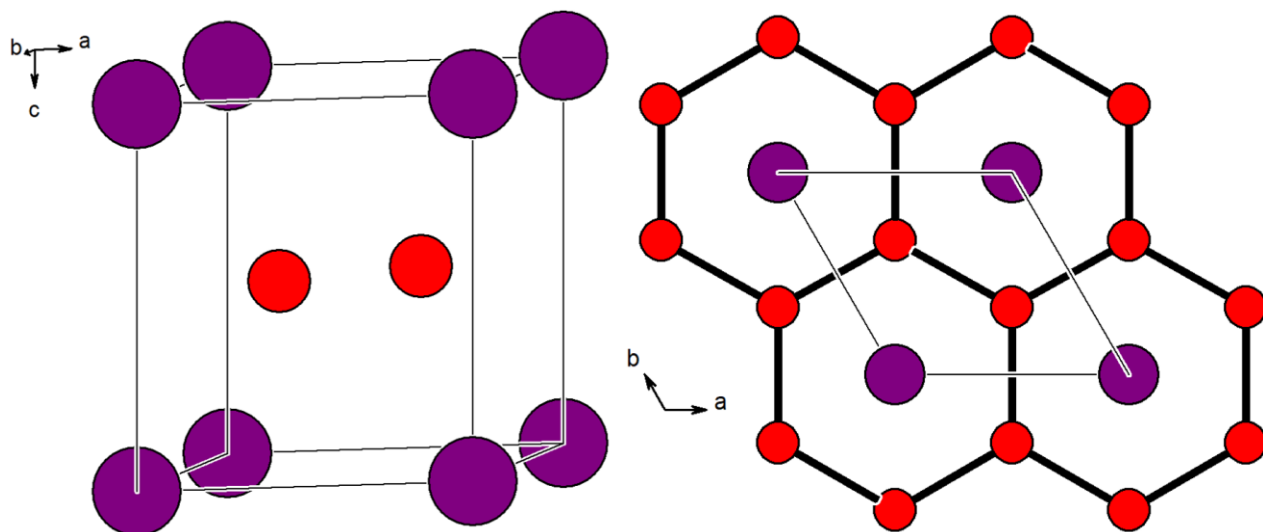
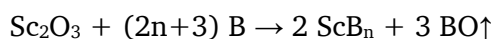


Abbildung 98: Kristallstruktur von ScB₂ mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der *b*-Achse, rechts: Blick entlang der *c*-Achse. Rot: Bor- und violett: Scandiumatome.

Neben ScB₂ sind im System der Scandiumboride weitere Phasen wie ScB₁₂, ScB_{13,7}, ScB₁₅, ScB₁₉ und ScB₂₈ bekannt, die komplexe Kristallstrukturen und interessante Eigenschaften aufweisen. Synthetisiert wurden sie entweder aus den Elementen im elektrischen Lichtbogenofen^[137] oder borothermal aus Sc₂O₃ gemäß der Reaktionsgleichung^[138]:



Bezüglich der thermoelektrischen Eigenschaften wurden die Scandiumboride ScB₁₂ und ScB₂₈ bereits teilweise beschrieben. ScB_{13,7}, ScB₁₅ und ScB₁₉ wurden bisher ausschließlich kristallographisch untersucht.^[138-139]

Scandiumdodecaborid wurde erstmals 1963 synthetisiert und fälschlicherweise zunächst dem kubischen UB₁₂-Strukturtyp^[140] zugeordnet.^[141] Dagegen deuteten spätere kristallographische Untersuchungen auf eine tetragonale Elementarzelle und Raumgruppe *I4/mmm* mit den Gitterparametern $a = 5,22 \text{ \AA}$ und $c = 7,35 \text{ \AA}$ hin.^[142] Diese ist verwandt mit dem UB₁₂-Typ. Die tetragonale Struktur wurde für Einkristalle bestätigt.^[137] ScB₁₂ ist somit das einzige Dodecaborid, welches bei Raumtemperatur im tetragonalen Kristallsystem kristallisiert. Allerdings kann es durch Dotierung mit diversen Metallen (Zr, Y, Tm, Lu) in der kubischen Struktur stabilisiert werden.^[143] Eine Phasenumwandlung findet bei 240 °C in die kubische Struktur mit der Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$ *m* und $a = 7,4415 \text{ \AA}$ statt, wie mittels DSC-Messung sowie röntgenpulverdiffraktometrischen

Untersuchungen nachgewiesen wurde.^[144] Die Kristallstruktur der Hochtemperatur-Modifikation von ScB_{12} ist in Abbildung 100 gezeigt.

Physikalische Eigenschaften von ScB_{12} wurden im Tieftemperaturbereich bereits früher bestimmt. So zeigt es Supraleitfähigkeit unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 0,39 \text{ K}$.^[145] Außerdem wurden die thermoelektrischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen bis Raumtemperatur bestimmt. Dabei wurde metallisches Verhalten festgestellt. Die Messung der Seebeck-Koeffizienten ergab im gleichen Temperaturbereich positive Werte zwischen 0 und $5 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ und bestätigte den metallischen Charakter (*p*-Typ).^[146] Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften im Hochtemperaturbereich wurden noch nicht durchgeführt und sind auch aufgrund der auftretenden Phasenumwandlung sehr interessant.

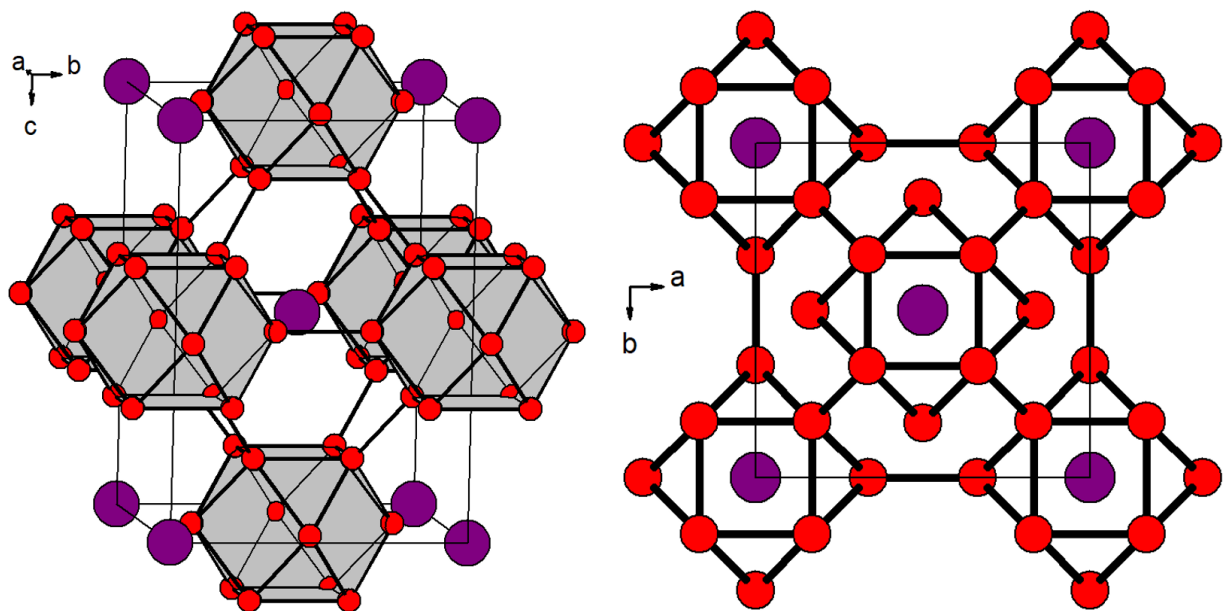


Abbildung 99: Kristallstruktur von ScB_{12} bei Raumtemperatur mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der *a*-Achse, rechts: Blick entlang der *c*-Achse. Rot: Bor- und violett: Scandiumatome.

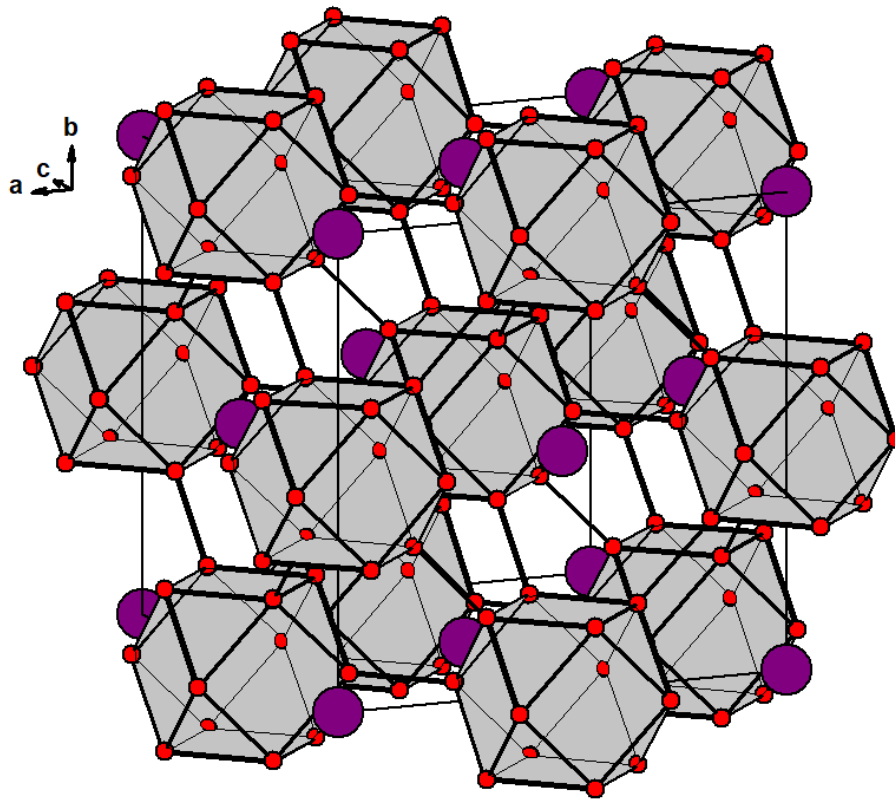


Abbildung 100: Kubische Kristallstruktur von ScB_{12} (oberhalb $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit eingezeichneter Elementarzelle; Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor- und violett: Scandiumatome.

Noch interessantere thermoelektrische Eigenschaften wurden für die Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor, formal ScB_{28} , beobachtet.^[62] Dieses zeigt halbleitendes Verhalten zwischen 45 K und 1450 K mit stetig ansteigender elektrischen Leitfähigkeit, die in einem maximalen Wert von $8250\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ resultiert. Die stetig steigenden positiven Seebeck-Koeffizienten erreichen bei 1450 K einen maximalen Wert von $425\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Hieraus resultiert ein ZT -Wert von 0,5 bei 1450 K unter Verwendung des Wertes von $4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ für die Wärmeleitfähigkeit. Hierbei ist zu beachten, dass die Wärmeleitfähigkeit nur bis 300 K gemessen wurde und der Wert somit eine Näherung darstellt. Im Vergleich zu anderen borreichen Metallboriden scheint ScB_{28} viel höhere ZT -Werte zu haben, weshalb eine erneute, vollständige thermoelektrische Charakterisierung von großem Interesse ist.

ScB_{28} gehört zu der Verbindungsklasse der Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor. Diese Einlagerungsverbindungen sind für viele Metalle der Hauptgruppenelemente wie Li oder Mg^[147-149] sowie der Übergangsmetalle (Sc – Cu, Zr, Nb, Hf, Ta)^[137,150-152] bekannt. In diese

Verbindungsklasse wird das Elektronendefizit des Boratom-Gerüsts durch die Metallatome ausgeglichen.^[25] Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind eng mit der von β -rhomboedrischem Bor verwandt.

β -Bor wurde 1970 erstmals von HOARD et al. kristallographisch untersucht.^[153] Die Autoren fanden eine rhomboedrische Elementarzelle ($R\bar{3}m$) mit 105 Boratomen, die auf 15 bzw. 16 unabhängigen Positionen lokalisiert wurden. Kurze Zeit später wurde das Modell von CALLMER verfeinert.^[154] Hieraus resultierte eine Zelle mit 314,7 Atomen auf 16 B-Positionen, wobei zwei davon teilbesetzt sind. 1988 wurden von SLACK et al. vier weitere interstitielle, teilbesetzte Positionen gefunden, woraus eine trigonale Zelle mit 319 – 321 Atomen resultierte. Außerdem ging aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Besetzungsfaktoren stark probenabhängig waren.^[155]

Die Kristallstruktur von β -rhomboedrischem Bor sowie dessen Einlagerungsverbindungen ist sehr komplex und weist als vorherrschende Strukturelemente B_{12} -Ikosaeder auf. Durch zwei auffällige Strukturbausteine kann eine Beschreibung der Struktur vereinfacht werden. Zum einen stellt die B_{84} -Einheit ein solches Element dar. Diese ist in Abbildung 101 gezeigt und besteht aus einem zentralen Ikosaeder, das rundum von Halbikosaedern, bestehend aus jeweils sechs Boratomen, umgeben ist. Zum anderen treten B_{28} -Einheiten, die ebenfalls in Abbildung 101 gezeigt sind, in der Struktur auf. Diese sind aus drei kantenverknüpften Ikosaedern aufgebaut. In der Kristallstruktur werden zwei dieser B_{28} -Einheiten über ein interstitielles Boratom (B_{15}) verbrückt.

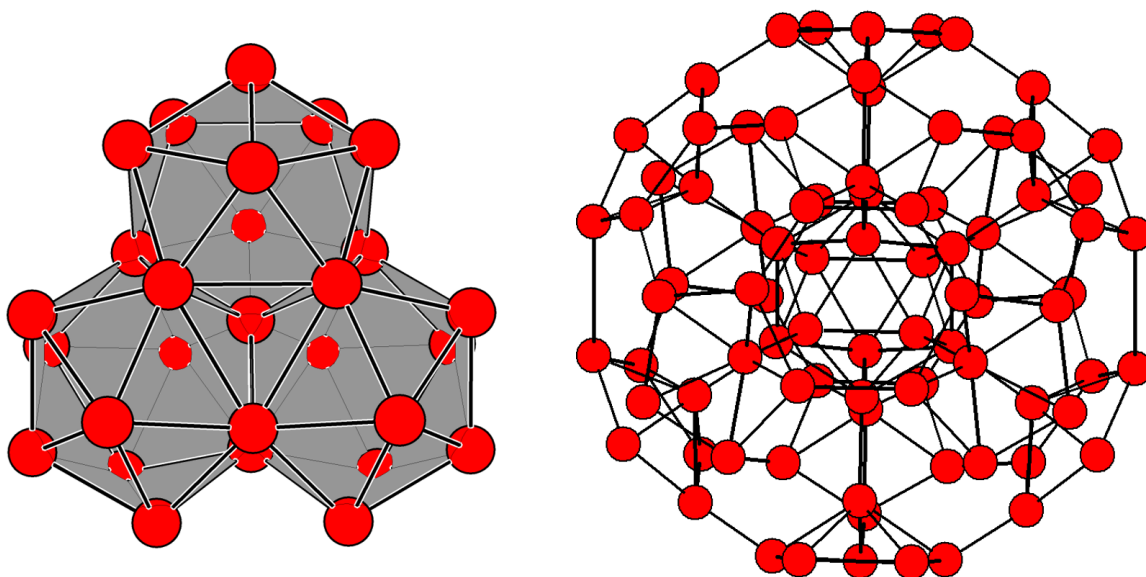


Abbildung 101: Darstellung einer B_{28} -Einheit (links) und einer B_{84} -Einheit (rechts) in β -rhomboedrischem Bor.

Die Struktur von β -rhomboedrischem Bor hat eine geringe Raumauffüllung von nur ca. 36 % und mehrere Löcher im Boratom-Netzwerk. Zum Teil sind diese groß genug, um Metallatome zu beherbergen. ANDERSSON und LUNDSTRÖM detektierten acht mögliche Metallatom-Positionen. Deren Lage sowie deren kürzeste Abstände zu benachbarten Boratomen sind in Tabelle 32 aufgeführt.^[150] In den Einlagerungsverbindungen werden nie alle dieser Positionen besetzt, da die Ionenradien der Metalle die Besetzung limitieren. So können die A1- und E-Positionen nicht zeitgleich besetzt werden.

Tabelle 32: Mögliche Metallatom-Positionen mit Koordinaten im β -Bor-Netzwerk sowie die geringsten Abstände zu benachbarten B-Atomen.^[150]

Metallatom-Position	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Distanz zu nächsten B-Atomen / Å
A1	6c	0	0	0,135	2,15-2,19
A2	18h	0,108	0,216	0,1	2,06-2,14
A3	36i	0,279	0,248	0,046	1,91-2,20
D	18h	0,205	0,411	0,174	2,01; 2,28-2,45
E	6c	0	0	0,245	2,23-2,53
F1	18h	0,065	0,13	0,245	1,95-2,18; 2,79
F2	18h	0,117	0,233	0,252	2,12; 2,39-2,66
G	18h	0,055	0,109	0,117	1,79-1,85; 2,54-2,62

Oftmals ist die Strukturbestimmung der Einlagerungsverbindungen von β -rhomboedrischem Bor aufgrund fehlender Einkristalle problematisch. Außerdem ist die Zuordnung von Elektronendichte einer nur teilbesetzten Lage zu einem bestimmten Metallatom schwierig, da sie mehrdeutig sein kann. Aufgrund der möglichen und variablen Substitution von interstitiellen Boratomen durch Metallatome können unterschiedliche Metallgehalte realisiert werden. Hieraus resultieren Phasenbreiten, die auch für verschiedene Einkristalle derselben Proben beobachtet werden.^[148-149]

Die Kristallstruktur von ScB_{28} wurde 1977 von CALLMER an Einkristallen, die durch Reaktion der Elemente im elektrischen Lichtbogenofen erhalten wurden, gelöst.^[137] Sie ist in Abbildung 102 gezeigt. ScB_{28} kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 10,9658(4)$ Å und $c = 24,0875(2)$ Å. Diese sind im Vergleich zu den aus Pulverdaten bestimmten Gitterparametern von β -Bor mit $a = 10,9253$ Å und $c = 23,8103$ Å durch den Einbau der größeren Scandiumatome leicht vergrößert. Scandiumatome besetzen zwei interstitielle Boratomlagen. Die dritte Scandiumatom-Position substituiert zwei Boratom-Positionen und liegt in der Mitte zwischen diesen beiden Boratomlagen. Die drei möglichen Scandiumatom-Positionen sind als Strukturausschnitt in Kombination mit zwei überbrückten B_{28} -Einheiten in

Abbildung 103 zeigt. Durch den großen Atomradius des Scandiums werden neun Boratom-Positionen leicht verändert und eine Boratom-Position bleibt unbesetzt. Dadurch ändern sich die Abstände einiger Boratome im Vergleich zu β -rhomboedrischem Bor. Die resultierenden Atomlagen und deren Besetzungen sind in Tabelle 33 aufgeführt.^[137]

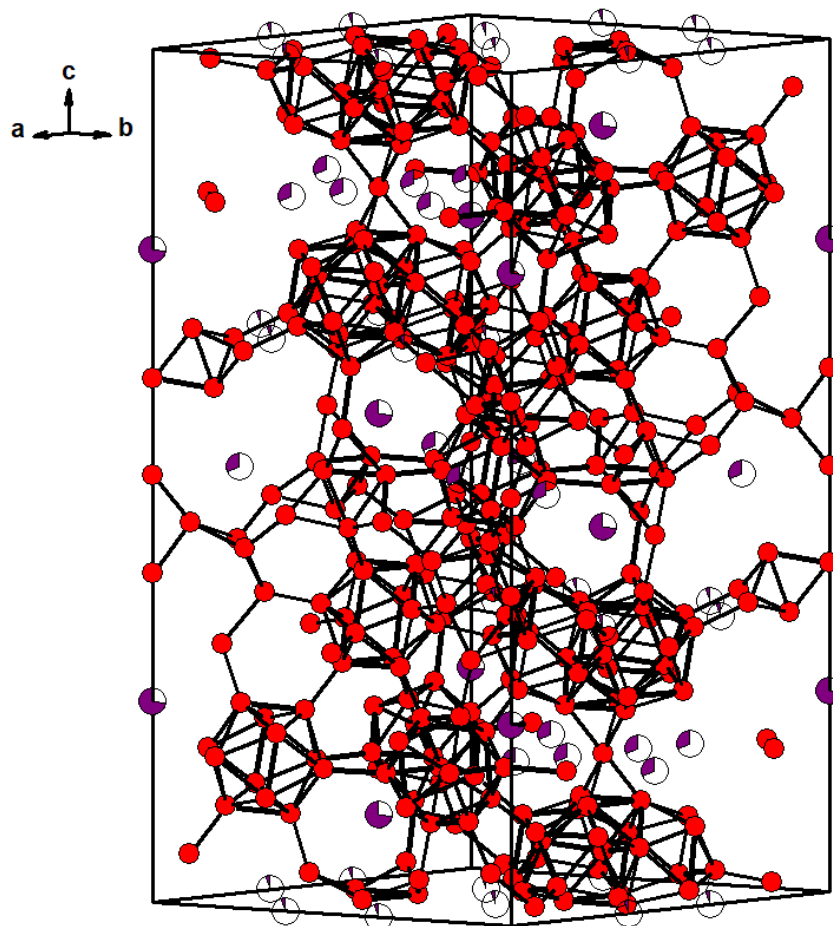


Abbildung 102: Kristallstruktur von ScB₂₈ mit eingezeichneter Elementarzelle. Rot: Bor- und violett: Scandiumatome.

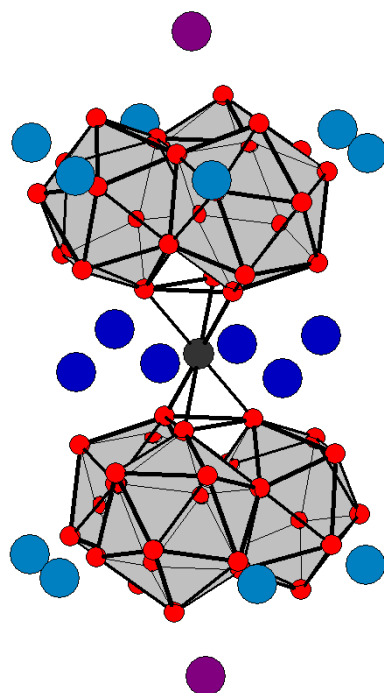


Abbildung 103: Darstellung zweier verbrückter B₂₈-Einheiten sowie der unterschiedlichen Metallatom-Positionen in ScB₂₈. Dunkelblau: Sc1 (18*h*-Lage), violett: Sc2 (6*c*-Lage), hellblau: Sc3 (18*f*-Lage), dunkelgrau: B15 (3*b*-Lage) und rot: Boratome der B₂₈-Einheiten.

Tabelle 33: Atomlagen in der Einlagerungsverbindung von Sc in β -Bor.^[137]

Atom	Wyckoff-Lage	Besetzung	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
B1	36 <i>i</i>	1	0,17428(3)	0,17305(3)	0,17433(8)
B2	36 <i>i</i>	1	0,31847(3)	0,29386(3)	0,12889(8)
B3	36 <i>i</i>	1	0,26156(3)	0,21742(3)	0,41839(9)
B4	36 <i>i</i>	0,925(1)	0,23783(3)	0,25242(3)	0,34743(9)
B5	18 <i>h</i>	1	0,05411(2)	0,10822(4)	0,94334(2)
B6	18 <i>h</i>	1	0,08460(2)	0,16920(4)	0,01299(2)
B7	18 <i>h</i>	1	0,10827(2)	0,21654(4)	0,88852(2)
B8	18 <i>h</i>	1	0,16859(2)	0,33718(4)	0,02772(2)
B9	18 <i>h</i>	1	0,12986(2)	0,25972(4)	0,76774(2)
B10	18 <i>h</i>	1	0,10172(2)	0,20344(4)	0,69826(2)
B11	18 <i>h</i>	1	0,05810(2)	0,11620(4)	0,32820(2)
B12	18 <i>h</i>	1	0,09033(2)	0,18066(4)	0,39764(2)
B13	18 <i>h</i>	0,613(2)	0,05585(3)	0,1117(6)	0,55603(2)
B14	6 <i>c</i>	1	0	0	0,38524(3)
B15	3 <i>b</i>	1	0	0	0,5
Sc1	18 <i>h</i>	0,314(3)	0,20454(1)	0,40908(2)	0,17601(7)
Sc2	6 <i>c</i>	0,727(5)	0	0	0,23539(5)
Sc3	18 <i>f</i>	0,057(3)	0,3713(1)	0	0

3.5.2 $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$

3.5.2.1 Hochtemperatur-Synthese von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen der gemischten Scandium-Wolfram-Diboride $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ausschließlich im elektrischen Lichtbogenofen durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien dienten die Elemente. In Tabelle 34 sind Informationen zu den verwendeten Chemikalien aufgeführt. Die Vorgehensweise erfolgte analog zur Synthese der Scandiumboridcarbide. Auf eine Homogenisierung der Edukte in der Kugelmühle wurde allerdings verzichtet, da definierte Mengen an Wolfram eingesetzt werden sollten. Die molaren Verhältnisse der Einwaagen zur Synthese von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 34: Chemikalien zur Synthese von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Sc	Smart Elements	Granulat	99,9	Sc
W	Smart Elements	Pulver	99,95	W
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
B (kristallin)	Chempur	grobes Pulver (-4 mesh)	99,95	B (kr., Ch.)

Tabelle 35: Einwaagen für die Synthesen von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$.

Zielverbindung	Einwaage- Bezeichnung	Verhältnis Sc:W:B	$m(\text{Sc}) / \text{g}$	$m(\text{W}) / \text{g}$	$m(\text{B}) / \text{g}$
ScB_2	32_1	1:0:2	0,2026	-	0,0974
ScB_2	32_2	1:0:1,9	0,2026	-	0,0925
ScB_2	32_3	1:0:1,95	0,2701	-	0,1266
ScB_2	32_4	1:0:1,95	0,3376	-	0,1583
$\text{Sc}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{B}_2$	34_1	0,95:0,05:2	0,1743	0,0375	0,0882
$\text{Sc}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{B}_2$	34_4	0,9:0,1:2	0,1509	0,0685	0,0806
$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	34_14	0,85:0,15:2	0,2186	0,1577	0,1206
$\text{Sc}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{B}_2$	34_2	0,8:0,2:2	0,1144	0,1169	0,0687
$\text{Sc}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{B}_2$	34_7	0,75:0,25:2	0,1331	0,1815	0,0854
$\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$	34_15	0,725:0,275:2	0,1556	0,2413	0,1032
$\text{Sc}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{B}_2$	34_3	0,7:0,3:2	0,0872	0,1529	0,0599
$\text{Sc}_{0,65}\text{W}_{0,35}\text{B}_2$	34_9	0,65:0,35:2	0,1015	0,2234	0,0751
$\text{Sc}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{B}_2$	34_5	0,6:0,4:2	0,0663	0,1806	0,0531
$\text{Sc}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_2$	34_6	0,5:0,5:2	0,0496	0,2027	0,0477

Die Syntheseparameter wurden zunächst für Scandiumdiborid ScB_2 optimiert. Hierbei wurden die besten Ergebnisse bei der Verwendung der maximalen Leistung (160 A) des Lichtbogenofens zum Aufschmelzen der Probe erzielt. Zusätzlich wurden die Proben nach der ersten thermischen Behandlung im Lichtbogenofen zerkleinert sowie homogenisiert und ein zweites Mal im Lichtbogenofen umgesetzt. Hierdurch konnte die Phasenreinheit erheblich erhöht werden. Die Informationen zu den durchgeführten Umsetzungen sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Tabelle 36: Ansätze, Zielverbindungen und verwendete Chemikalien für die Synthesen von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$.

Ansatz	Einwaage-Bezeichnung	Zielverbindung	Chemikalien
AR395	32_1	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
AR397	32_1	ScB_2	Sc, B (P1)
AR398	32_2	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
AR442	32_3	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
AR443	32_3	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
ATS1	32_4	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
ATS22	32_4	ScB_2	Sc, B (kr., Ch.)
AR403	34_1	$\text{Sc}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR411	34_4	$\text{Sc}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
ATS5	34_14	$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
ATS11	34_14	$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR408	34_2	$\text{Sc}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR436	34_7	$\text{Sc}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
ATS12	34_15	$\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
ATS16	34_15	$\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR410	34_3	$\text{Sc}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR450	34_9	$\text{Sc}_{0,65}\text{W}_{0,35}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR412	34_5	$\text{Sc}_{0,6}\text{W}_{0,4}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)
AR413	34_6	$\text{Sc}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_2$	Sc, W, B (kr., Ch.)

3.5.2.2 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung

Nach erfolgter Synthese im Lichtbogenofen wurde die Phasenreinheit der Proben mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Abbildung 104 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der Ansätze zum gemischten Diborid $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ mit den Einwaagen von $x = 1; 0,95; 0,9; 0,85; 0,8; 0,75; 0,725$ und $0,7$ im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_2 ^[123]. Zusätzlich ist ein Ausschnitt

zwischen 40 – 45 °2 θ vergrößert dargestellt. Dieser verdeutlicht die Verschiebung der Reflexe zu größeren 2 θ -Werten durch den Einbau von Wolfram in ScB₂. Diese Verschiebung kann auf den kleineren Ionenradius von Wolfram im Vergleich zu Scandium zurückgeführt werden.

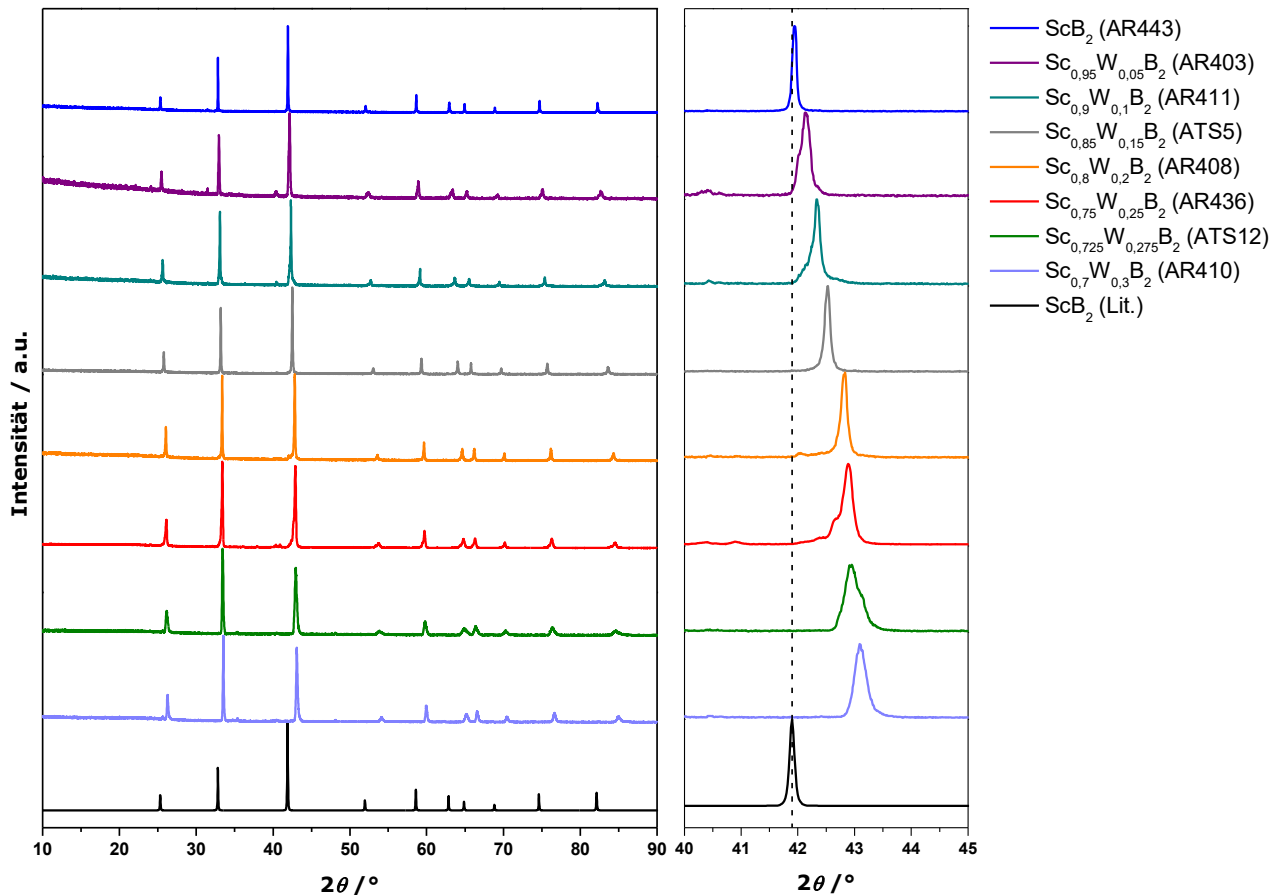


Abbildung 104: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von Sc_xW_{1-x}B₂ im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB₂^[123]. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen 40 und 45 °2 θ .

Bei Wolframanteilen größer 30 mol% in der Einwaage konnte keine weitere Verschiebung der Reflexe beobachtet werden. Außerdem wurden in diesen Proben Fremdreflexe beobachtet, die Wolframboriden zugeordnet werden können. Hierdurch konnten die Ergebnisse aus der Literatur^[136] zur Menge an Wolfram (bis zu 30 mol%), die in ScB₂ eingebaut werden kann, bestätigt werden. Abbildung 105 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Ansätze zu Sc_xW_{1-x}B₂ mit $x < 0,7$.

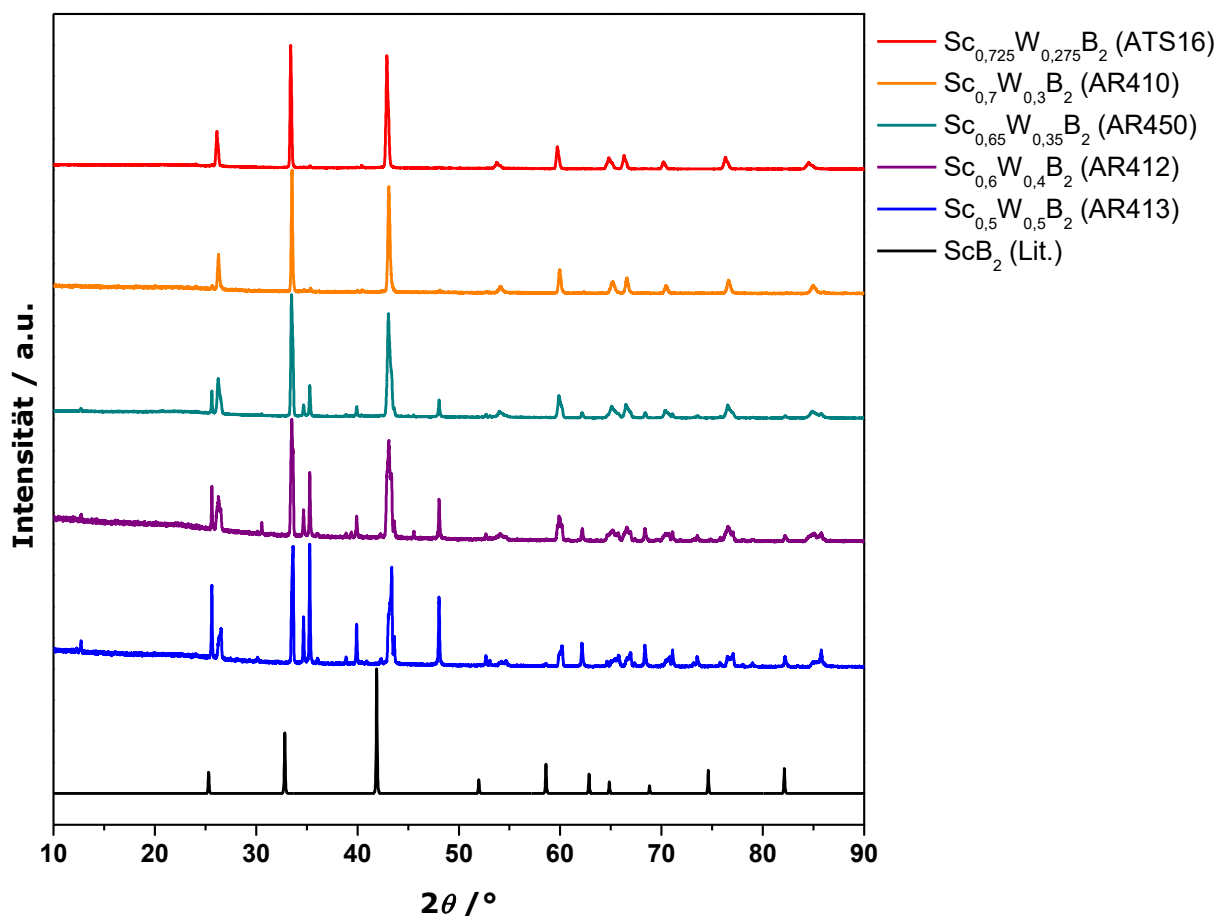


Abbildung 105: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte von Syntheseversuchen zu $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_2 ^[123].

Zur genaueren Charakterisierung der festen Lösung $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ wurden die Gitterparameter der Proben im mischbaren Bereich von $x = 1 - 0,7$ bestimmt. Hierzu wurden die Proben mit einem internen Silicium-Standard (*NIST 640c*) versetzt und erneut Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Die eingesetzte Menge an Silicium wurde so gewählt, dass die jeweils intensivsten Reflexe in etwa die gleiche Intensität im Diffraktogramm aufwiesen. Eine Beispielmessung ist in Abbildung 106 gezeigt. Anschließend wurden mit Hilfe des Programms *WinXPOW* die Reflexlagen anhand der Lagenverschiebungen des internen Standards korrigiert und die Gitterparameter der Probe verfeinert.

Um die exakte Produktzusammensetzungen der Proben zu überprüfen, wurden EDS-Bereichsmessungen an den pulverförmigen Proben durchgeführt und das Scandium-zu-Wolfram Verhältnis bestimmt. In Tabelle 37 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Gitterparameter und der Produktzusammensetzungen aufgeführt.

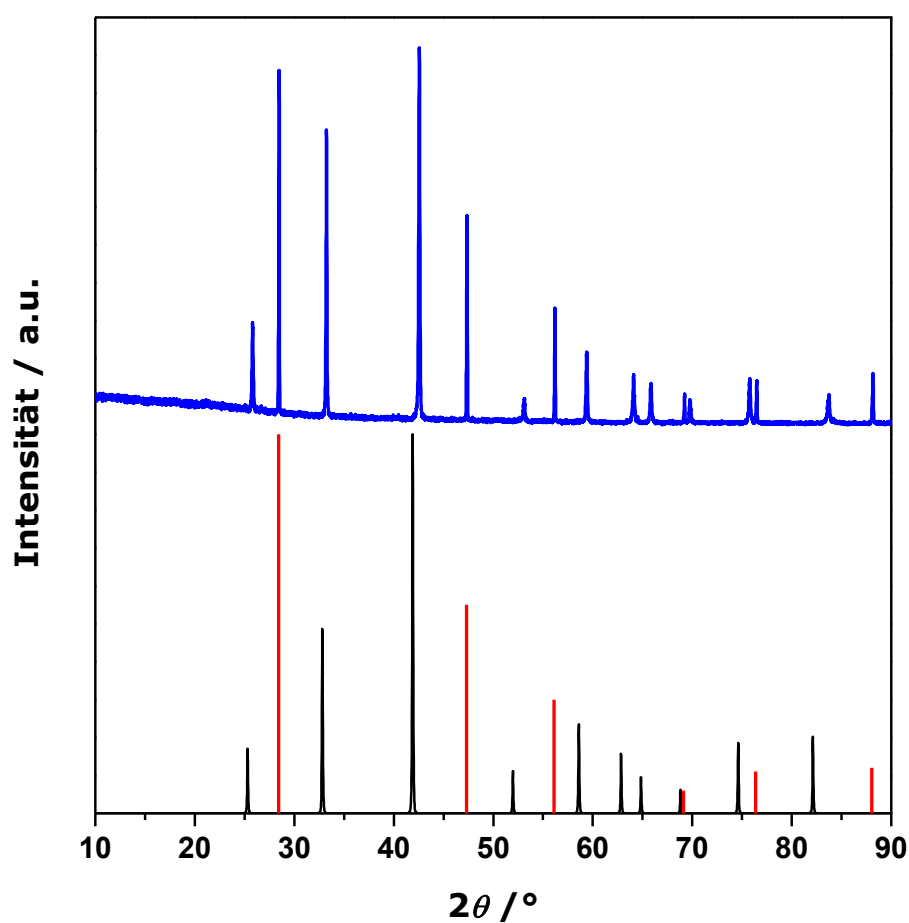


Abbildung 106: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$ (blau) mit internem Si-Standard im Vergleich zu den theoretischen Reflexlagen des Si-Standards (rot) und den Literaturdaten von ScB_2 ^[123] (schwarz).

Tabelle 37: Ergebnisse der Bestimmung der Gitterparameter a und c sowie der Bestimmung der Produktzusammensetzungen mittels EDS der festen Lösung $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ mit $x = 1 - 0,7$.

Probe	Zielverbindung	x (Einwaage)	x (EDS mol% Sc)	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
AR442	ScB_2	1	1	3,1480(2)	3,5157(2)
AR443	ScB_2	1	1	3,1475(1)	3,5127(2)
AR411	$\text{Sc}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{B}_2$	0,9	0,9086	3,1268(2)	3,4756(3)
AR437	$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	0,85	0,8565	3,1140(2)	3,4517(2)
ATS5	$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	0,85	0,8365	3,1137(2)	3,4506(2)
ATS11	$\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$	0,85	0,8172	3,1109(3)	3,4423(3)
AR408	$\text{Sc}_{0,8}\text{W}_{0,2}\text{B}_2$	0,8	0,7886	3,1018(2)	3,4224(2)
AR436	$\text{Sc}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{B}_2$	0,75	0,7605	3,0975(3)	3,4122(3)
ATS16	$\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$	0,725	0,7102	3,0939(2)	3,4046(2)
ATS12	$\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$	0,725	0,70268	3,0928(3)	3,4015(3)
AR410	$\text{Sc}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{B}_2$	0,7	0,6629	3,0879(1)	3,3923(1)

Die Ergebnisse der Gitterparameter- und Produktzusammensetzungsbestimmungen zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen den Gitterparametern a und c mit dem zunehmenden Dotierungsgrad von Wolfram in $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ (Abbildung 107 und Abbildung 108). $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ erfüllt somit im Bereich von $x = 1$ bis $x = 0,7$ die Vegard'sche Regel.

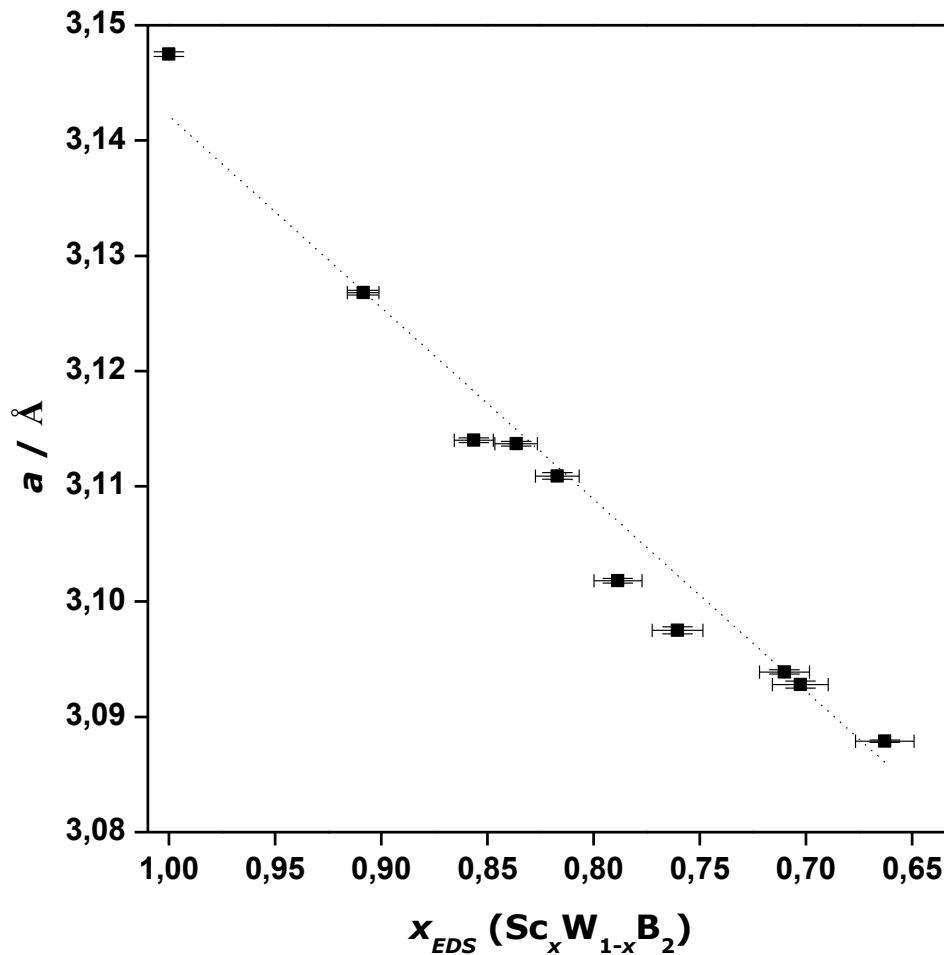


Abbildung 107: Auftragung des Gitterparameters a gegen den durch EDS bestimmten Scandium-Anteil x in $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$.

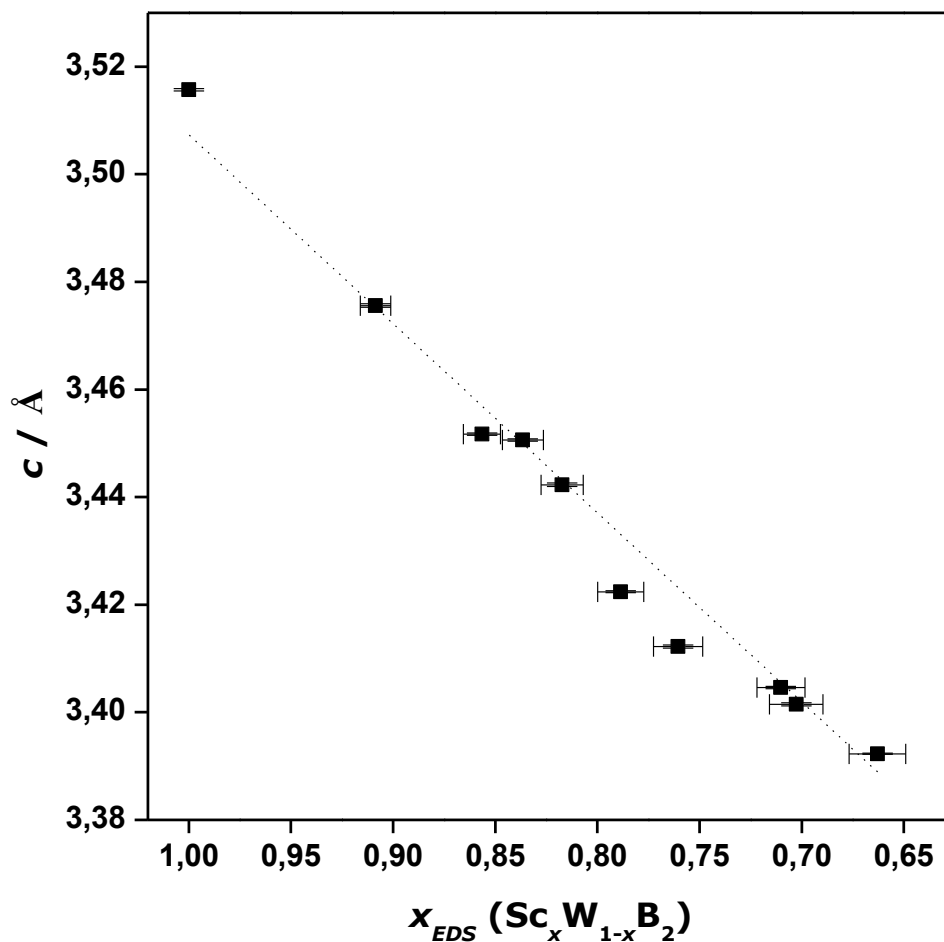


Abbildung 108: Auftragung des Gitterparameters c gegen den durch EDS bestimmten Scandium-Anteil x in $Sc_xW_{1-x}B_2$.

Im Anschluss an die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Substitutionsmischkristallreihe $Sc_xW_{1-x}B_2$ $1 \geq x \geq 0,7$ wurde der Einfluss des Wolfram-Einbaus in ScB_2 auf die physikalischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden drei Produkte mit unterschiedlichem Wolframdotierungsgrad ($x = 1; 0,85; 0,725$) ausgewählt und näher analysiert.

3.5.2.3 Verdichtung

Zunächst wurden die idealen Sinterparameter für die Verdichtung der ausgewählten Produkte anhand von undotierten ScB_2 -Proben bestimmt. Hierzu wurden die Sintertemperaturen (AR442: 1250 °C, ATS22: 1450 °C und AR443: 1650 °C) variiert. Es wurden bei allen drei Temperaturen kompakte und mechanisch stabile Presslinge erhalten. In Abbildung 109 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) der Verdichtung von ScB_2 bei 1650 °C gezeigt. Die Verläufe der Stempelwege bei niedrigeren Sintertemperaturen wiesen keine sichtbaren

Sinterprozesse auf. Nach der Verdichtung der Proben wurden die Presslinge zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei wurde für alle drei ScB_2 -Presslinge Phasenerhalt detektiert.

Die Wolfram-dotierten Proben (ATS5 und ATS12) wurden anschließend analog zu ScB_2 (AR443) bei einer Sintertemperatur von 1650 °C verdichtet und ebenfalls röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der zwei Wolfram-dotierten Presslinge sind in Abbildung 110 im Vergleich mit dem Pressling von AR443 und den Literaturdaten von ScB_2 gezeigt. Die Verdichtung aller Proben verlief erfolgreich unter Phasenerhalt.

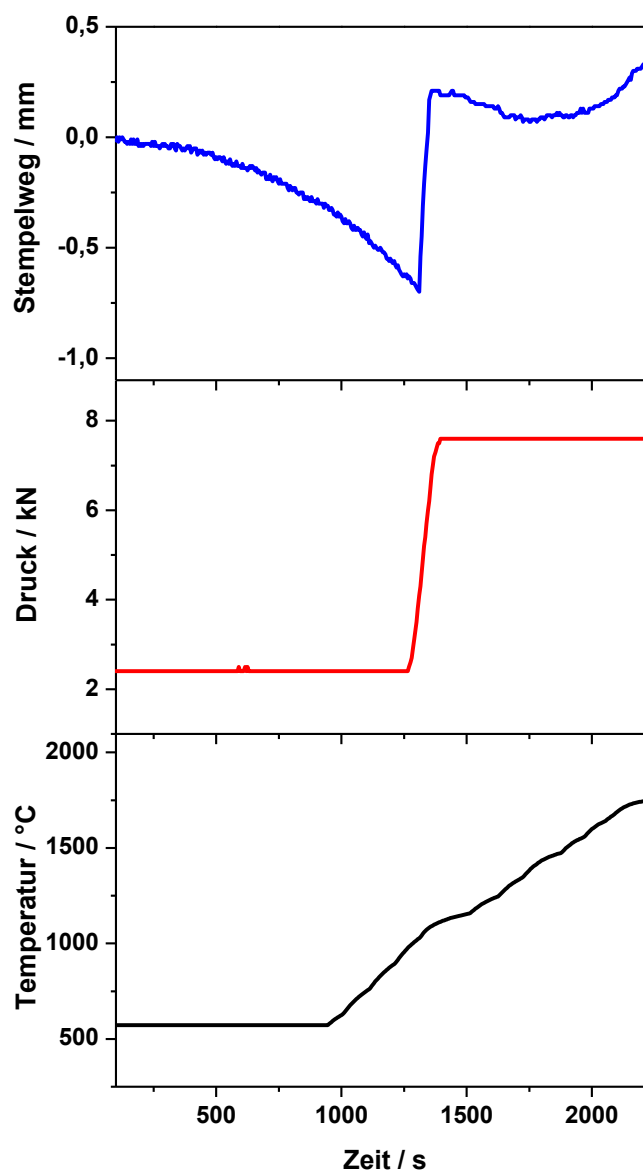


Abbildung 109: Pressvorgang für ScB_2 ; blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

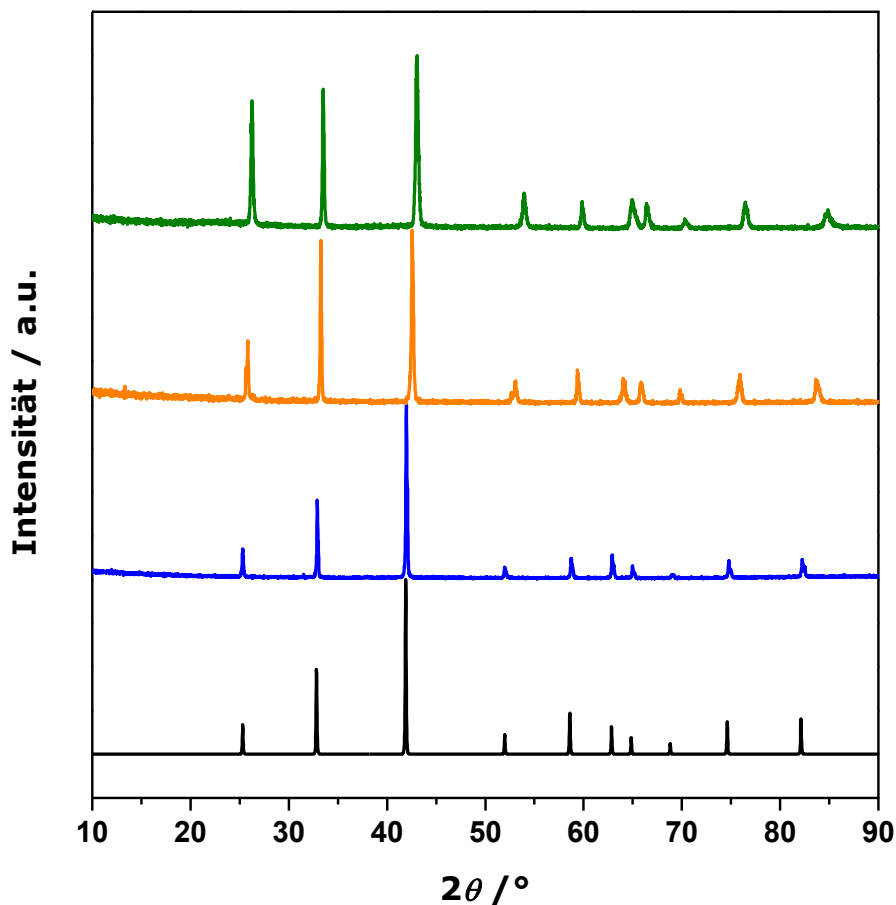


Abbildung 110: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ (blau: AR443, orange: ATS5, grün: ATS12) nach der Verdichtung im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_2 ^[123] (schwarz).

3.5.2.4 Thermoelektrische Charakterisierung

Da die Proben $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ -Proben ($x = 1; 0,85; 0,725$) unter den gleichen Bedingungen verdichtet wurden und sich als stabil und einphasig erwiesen, konnte der Einfluss von unterschiedlichen Wolfram-Gehalten auf die thermoelektrischen Eigenschaften vergleichend analysiert werden. Zusätzlich wurde der Einfluss der unterschiedlichen Sintertemperaturen auf die thermoelektrischen Eigenschaften von ScB_2 an den drei undotierten ScB_2 -Presslingen untersucht.

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 1; 0,85; 0,725$) erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den kompaktierten Proben. Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 800 °C gemessen. Nach der Messung im LSR-3-Messstand wurden die Presslinge röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei konnten oberflächlich oxidische Verunreinigungen nachgewiesen werden, die durch Polieren der Oberfläche entfernt wurden.

Anschließend wurde die temperaturabhängige Wärmediffusivität mithilfe der Laserflash-Methode gemessen. Danach wurden die Presslinge zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazität mittels DSC verwendet. Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften sind in Abbildung 111 für die undotierten ScB₂-Proben und in Abbildung 113 für die Wolfram-dotierten Proben gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften für die undotierten ScB₂-Proben in Abbildung 112 und für die Wolfram-dotierten Proben in Abbildung 114 gezeigt.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurden die gemessenen Proben erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 115 gezeigt. Hierbei sind keine signifikanten Abweichungen erkennbar, die Phasen waren also während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften stabil.

Beim Vergleich der thermoelektrischen Güte der drei undotierten ScB₂-Proben fällt auf, dass die Probe (AR443) mit der höchsten Sintertemperatur (1650 °C) die höchste Güte aufweist. Sie ist mit einem ZT -Wert von 0,011 bei 800 °C etwa dreimal höher als bei den beiden Proben mit niedrigeren Sintertemperaturen, die sich kaum voneinander unterscheiden und einen ZT -Wert von ca. 0,004 bei 800 °C aufweisen. Die Dichten der drei Presslinge liegen mit 3,65 g·cm⁻³ (AR442), 3,63 g·cm⁻³ (AR443) und 3,69 g·cm⁻³ (ATS22) nahe beieinander sowie sehr nahe an der kristallographischen Dichte von ScB₂ (3,67 g·cm⁻³). Die Ursache der unterschiedlichen thermoelektrischen Güte sind die elektrischen Leitfähigkeiten, die bei der Probe AR443 etwa dreimal größer sind als bei den beiden anderen Proben. Als Grund hierfür kann das bessere Zusammensintern der Körner in der Probe wegen der höheren Sintertemperatur genannt werden. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeiten liegt mit 10⁵ bis 10⁶ S·m⁻¹ im Bereich von metallischen Verbindungen. Die niedrigen negativen Seebeck-Koeffizienten identifizieren ScB₂ als n -Typ-Leiter. Aufgrund des metallischen Verhaltens von ScB₂ ist die resultierende thermoelektrische Güte gering.

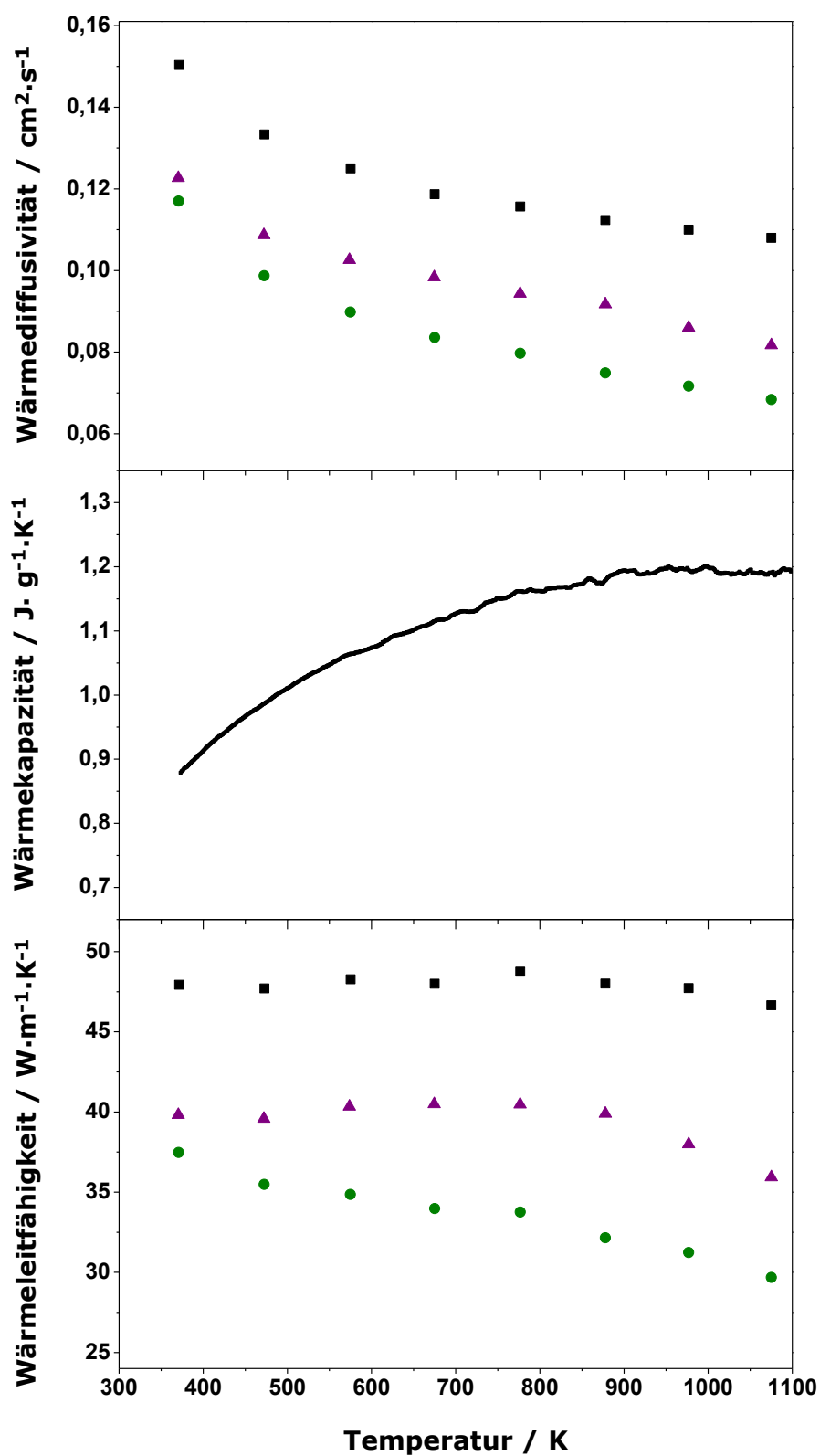


Abbildung 111: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von ScB_2 ; schwarze Quadrate: AR443, grüne Kreise: AR442 und violette Dreiecke: ATS22.

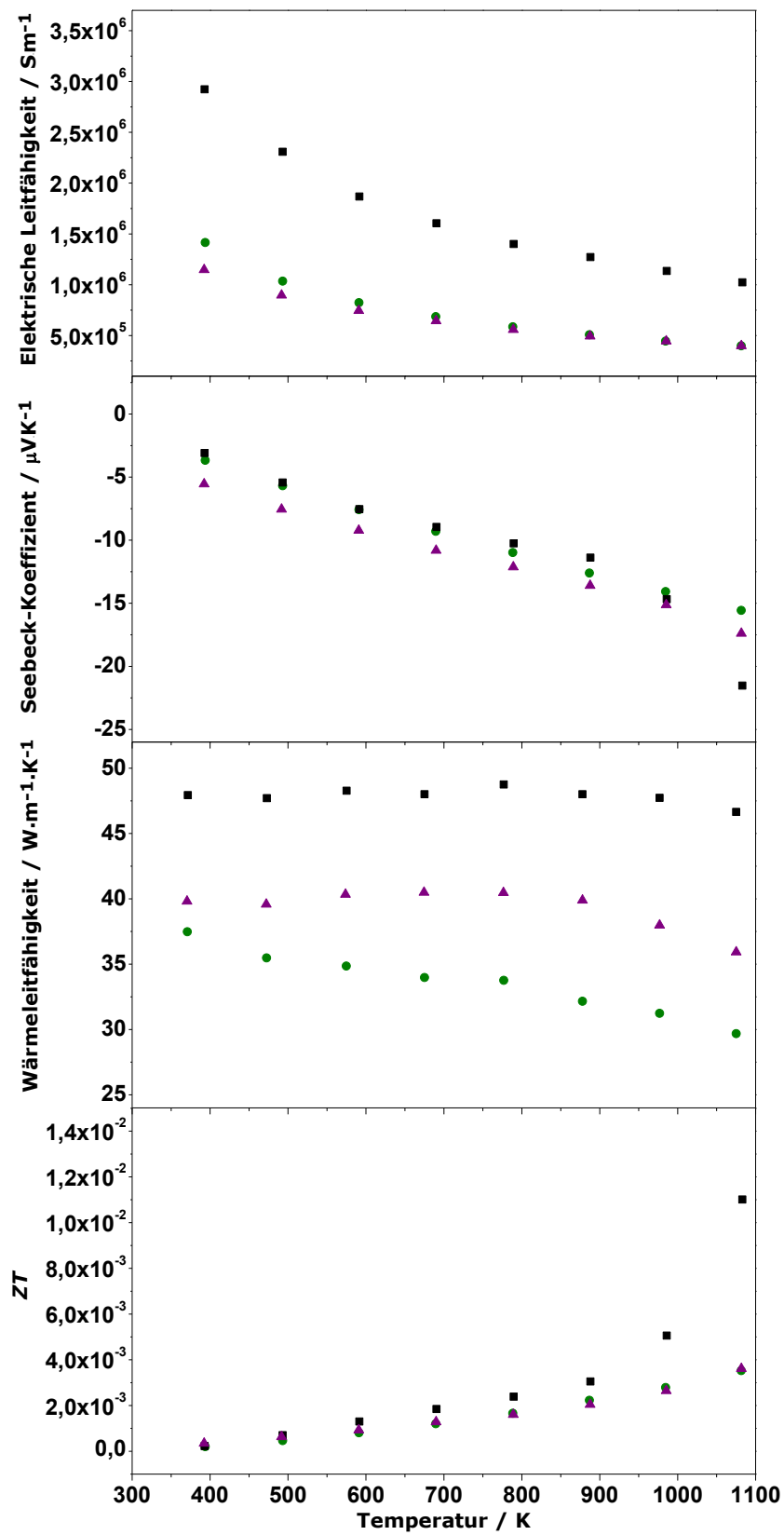


Abbildung 112: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von ScB_2 ; schwarze Quadrate: AR443, grüne Kreise: AR442 und violette Dreiecke: ATS22.

Beim Vergleich der thermoelektrischen Güte von undotiertem ScB_2 und den beiden Wolfram-dotierten Proben $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 0,85; 0,725$) ist deutlich zu erkennen, dass der Einbau von Wolfram die thermoelektrische Güte stark verringert. Sowohl die Seebeck-Koeffizienten als auch die elektrischen Leitfähigkeiten der dotierten Proben sind deutlich niedriger als jene der undotierten Verbindung. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit liegt mit $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ im Bereich von metallischen Verbindungen. Die niedrigen negativen Seebeck-Koeffizienten identifizieren $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 0,85; 0,725$) als n -Typ-Leiter. Einzig die Wärmeleitfähigkeit wird durch den Einbau des schwereren Wolframs im Vergleich zu Scandium erwartungsgemäß herabgesetzt. Die resultierende thermoelektrische Güte der dotierten Proben liegt zwei Dimensionen niedriger als jene der undotierten Probe von ScB_2 .

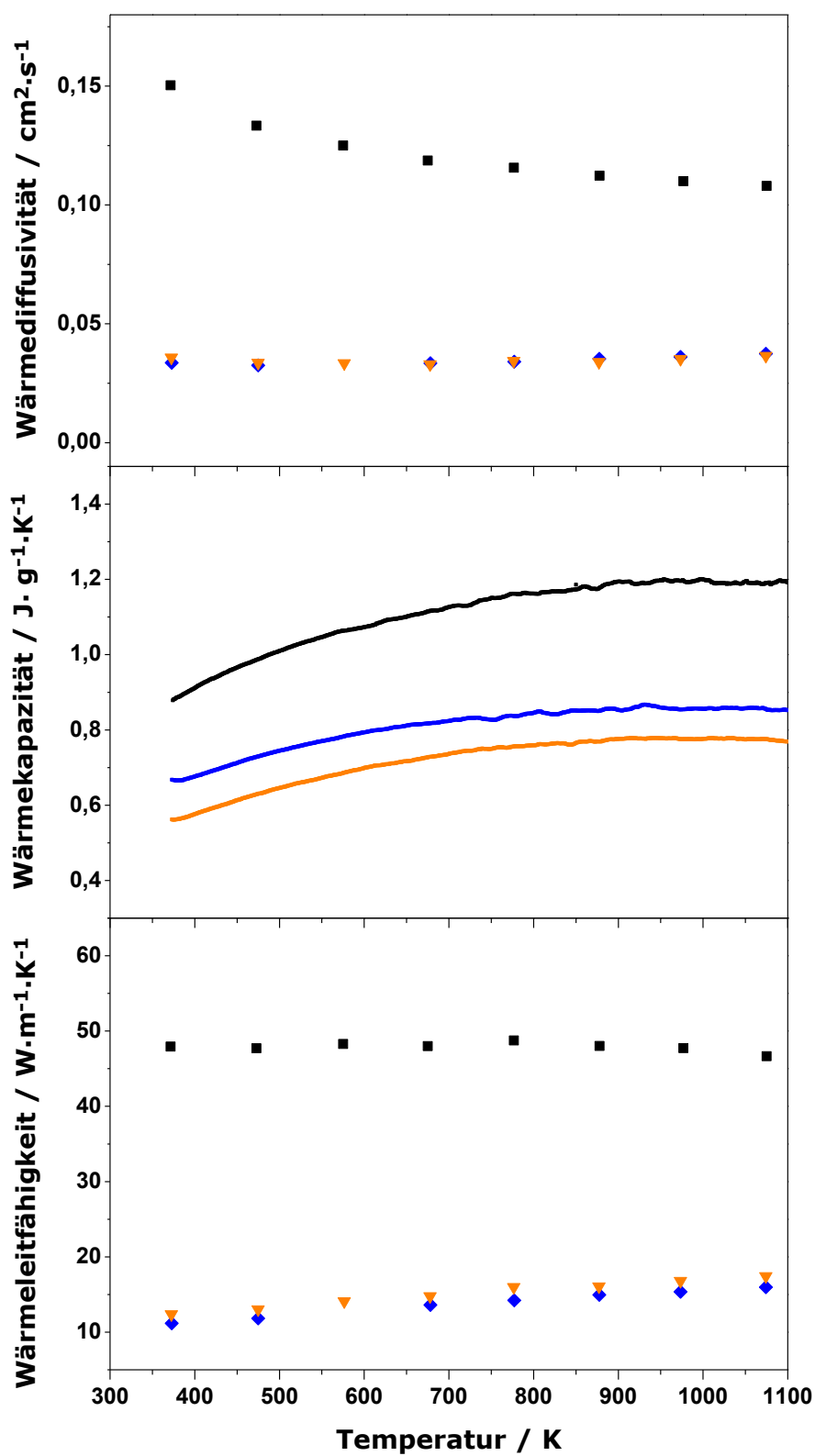


Abbildung 113: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ (schwarze Quadrate: AR443, blaue Rauten: AT55, orange Dreiecke: ATS11).

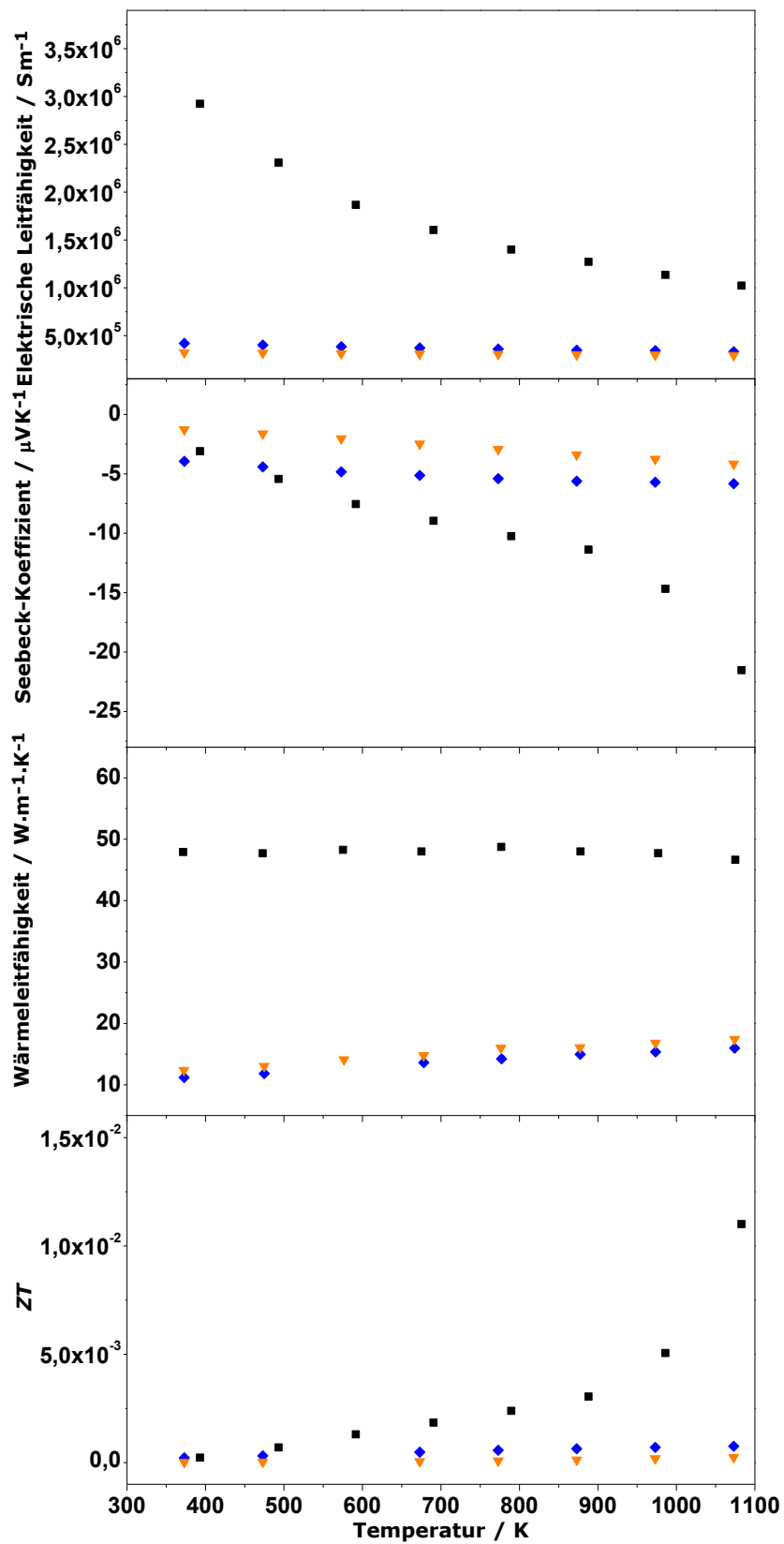


Abbildung 114: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ (schwarze Quadrate: AR443, blaue Rauten: AT55, orange Dreiecke: AT511).

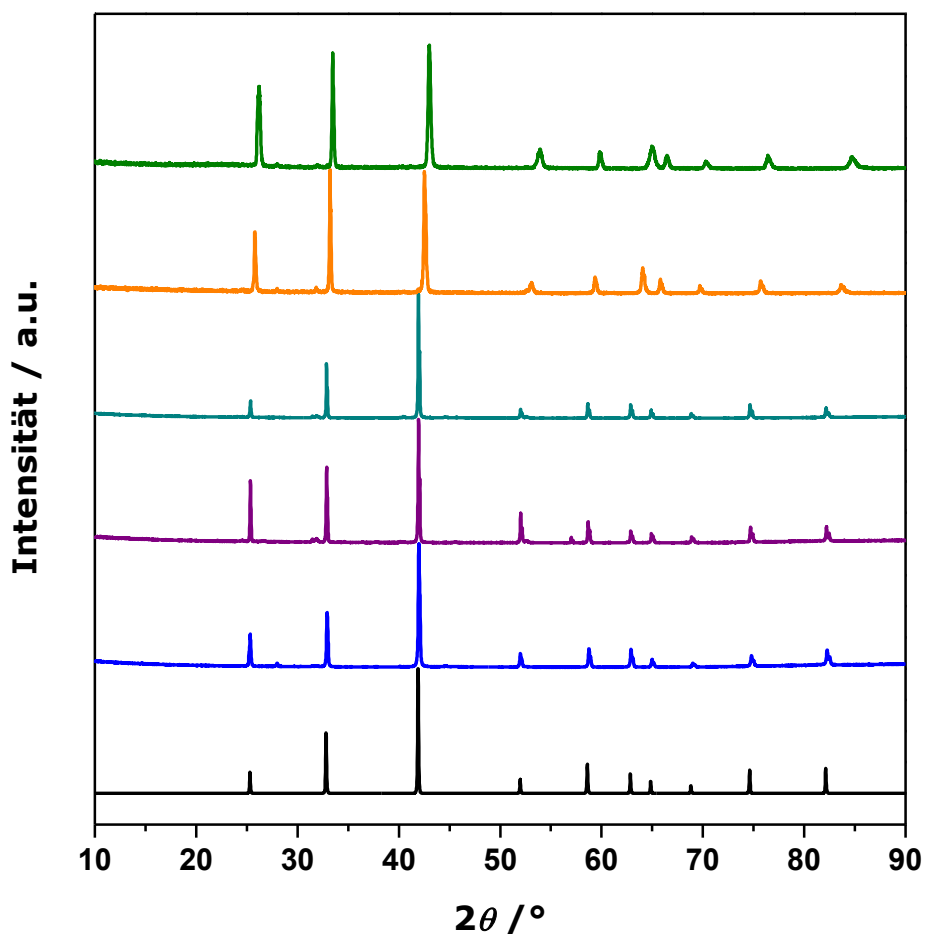


Abbildung 115: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ (blau: AR443, violett: ATS22, cyan: AR442, orange: ATS5, grün: ATS12) nach den thermoelektrischen Messungen im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_2 ^[123] (schwarz).

3.5.2.5 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 1; 0,85; 0,725$) wurden temperatur- und feldabhängig mithilfe eines SQUIDS (Quantum Design MPMS) gemessen. Hierzu wurde das Pulver in eine Polypropylenkapsel gefüllt. Die Messungen der Magnetisierung wurden in einem Magnetfeld von 20 Oe unter FC- (*field cooled*) und ZFC- (*zero field cooled*) Bedingungen zwischen 5 K und 20 K durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 116 gezeigt. Die Messung der Magnetisierung zeigt für alle drei Proben typisches paramagnetisches Verhalten.

Außerdem wurde die Magnetisierung der Proben in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld zwischen -60 kOe bis 60 kOe bei einer Temperatur von 5 K gemessen. Die Hystereseschleifen wurden bei einem Kehrfeld von 0 kOe bis 60 kOe bis -60 kOe bis 60 kOe aufgezeichnet (Abbildung 117). Die feldabhängigen Messungen bestätigen die paramagnetischen Eigenschaften von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 1; 0,85; 0,725$), wobei der Einbau von Wolfram in ScB_2 den Paramagnetismus verringern.

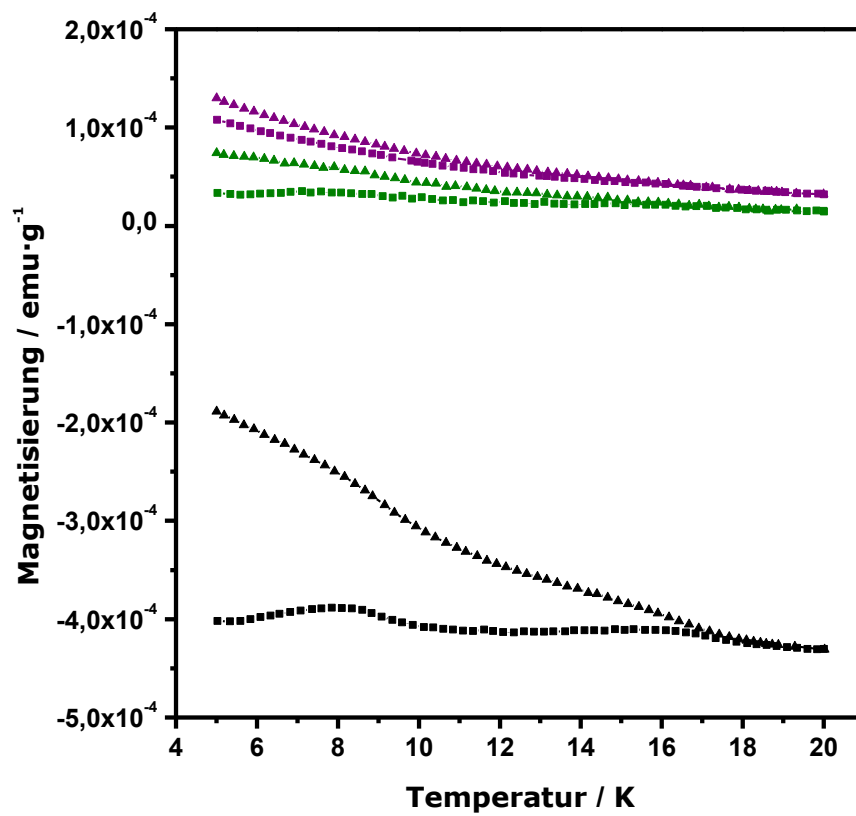


Abbildung 116: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ bei einem angelegten Magnetfeld von 20 Oe. Schwarz: ScB_2 , grün: $\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$ und violett: $\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$ (Dreiecke: Field cooled-Messung und Quadrate: Zero field cooled-Messung).

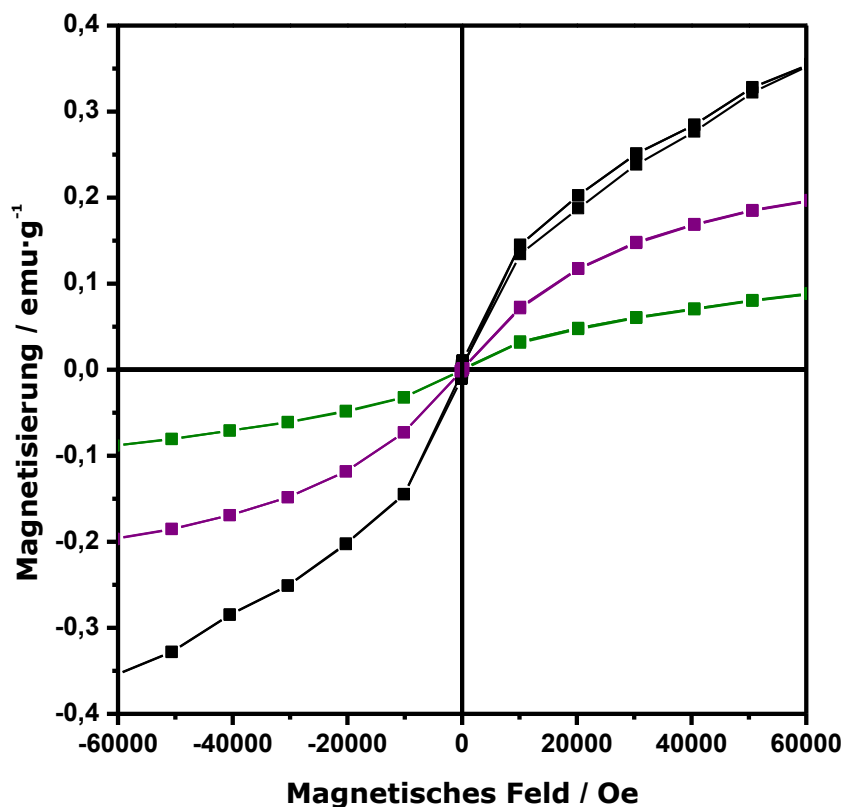


Abbildung 117: Feldabhängige Messung der Magnetisierung von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ bei 5 K. Schwarz: ScB_2 , grün: $\text{Sc}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{B}_2$ und violett: $\text{Sc}_{0,725}\text{W}_{0,275}\text{B}_2$.

3.5.2.6 Schlussfolgerungen

Die feste Lösung von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 1 - 0,7$) konnte erfolgreich phasenrein synthetisiert werden. Hierbei wurden Ergebnisse aus der Literatur bestätigt. Eine Erhöhung des Wolframgehalts $>30\%$ führte zu Wolframboriden als Nebenphasen. Nach der Synthese von Proben mit unterschiedlichen Dotierungsgraden wurden die Gitterparameter unter Verwendung eines internen Si-Standards exakt bestimmt. Für den Bereich $1 \geq x \geq 0,7$ wurde Vegard'sches Verhalten gefunden. Anschließend wurden ausgewählte Produkte verdichtet und sowohl die thermoelektrischen als auch magnetischen Eigenschaften gemessen. Die thermoelektrische Güte der untersuchten Proben ist vernachlässigbar aufgrund des metallischen Verhaltens. Die Dotierung mit Wolfram verringert die Güte von ScB_2 um zwei Dimensionen.

Die magnetischen Messungen für die Proben von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 1; 0,85; 0,725$) ergaben paramagnetisches Verhalten ohne magnetische Übergänge.

3.5.3 Scandiumdodecaborid ScB_{12}

3.5.3.1 Hochtemperatur-Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{12}

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen von Scandiumdodecaborid im Lichtbogenofen (LB) sowie im Hochfrequenz-Induktionsofen (HF) durchgeführt. Die Synthese von ScB_{12} im Lichtbogenofen erfolgte aus den Elementen und analog zu den Synthesen der Scandiumboridcarbide. Im Hochfrequenz-Induktionsofen wurde ScB_{12} mittels borothermaler Reduktion von Sc_2O_3 hergestellt. Die eingesetzten Chemikalien mit ihren Spezifikationen sind in Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38: Chemikalien zur Synthese von Scandiumdodecaborid ScB_{12} .

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Sc	Smart Elements	Granulat	99,9	Sc
Sc_2O_3	Smart Elements	Pulver	99,9	Sc_2O_3
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
B (kristallin)	Chempur	grobes Pulver (-4 mesh)	99,95	B (kr., Ch.)

In beiden Synthese-Varianten konnte ScB_{12} als Hauptphase erhalten werden. Die Optimierung der Synthese im Lichtbogenofen beruhte vor allem auf der Variation des molaren Einwaageverhältnisses von elementarem Scandium und Bor. Die Ergebnisse waren besser als bei borothermaler Reduktion von Sc_2O_3 im Hochfrequenz-Induktionsofen. Deshalb wurde auf eine Optimierung der Reaktionsparameter für die borothermale Reduktion verzichtet. Die molaren Einwaageverhältnisse samt Einwaagen zur Synthese von ScB_{12} sind in Tabelle 39 aufgeführt. Tabelle 40 fasst ausgewählte Ansätze mit ihren genauen Reaktionsbedingungen zur Synthese von Scandiumdodecaborid zusammen.

Tabelle 39: Einwaagen und molare Mengenverhältnisse für die Synthesen von ScB_{12} .

Einwaage-Bezeichnung	Einwaageverhältnis Sc:B	$m(\text{Sc})$ / g	$m(\text{B})$ / g	$m(\text{Sc}_2\text{O}_3)$ / g
24_1	1:12	0,0772	0,2228	-
24_6	1:12,8	0,0772	0,2376	-
24_8	1:12,7	0,0772	0,2358	-
24_9	1:12,9	0,0772	0,2395	-
24_11	1:12,1	0,0772	0,2246	-
24_12	1:11,8	0,0772	0,2191	-
24_14	1:11,6	0,0772	0,2209	-
25_1	1:12	-	0,2506	0,1184
25_2	1:13	-	0,2692	0,1184

Tabelle 40: Ansätze und Reaktionsbedingungen für ausgewählte Synthesen von ScB₁₂.

Ansatz	Einwaage	Chemikalien	Variante	Reaktionsbedingungen
HK1	24_1	Sc, B (P1)*	LB	160 A
HK9	25_1	Sc ₂ O ₃ , B (P1)*	HF	1750 °C, 1 h, Vakuum
HK27	24_1	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A
HK35	25_2	Sc ₂ O ₃ , B (P1)	HF	1750 °C, 2 h, Vakuum
HK44	24_6	Sc, B (kr., Ch.)	LB	140 A
HK45	24_9	Sc, B (kr., Ch.)	LB	120 A
HK71	24_11	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A
HK72	24_1	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A
HK79	24_12	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A
HK81	24_8	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A
HK86	24_14	Sc, B (kr., Ch.)	LB	160 A

*Edukte in der Kugelmühle homogenisiert

Nach den ersten Versuchen im Lichtbogenofen wurde auf eine Homogenisierung der Edukte in der Kugelmühle verzichtet, da oftmals in den Produktgemischen Wolframverunreinigungen auftraten. Außerdem wurden unterschiedliche Amperezahlen zum Aufschmelzen der Proben erprobt. Hierbei wurden die besten Ergebnisse bei Verwendung der maximalen Leistung des Lichtbogenofens erhalten. Zur Vermeidung von Scandiumboridcarbiden als Nebenprodukte wurde grobes, kristallines Borpulver ohne Kohlenstoffverunreinigung verwendet. Dabei wurden je nach Einwaage geringe Mengen an Nebenprodukten wie metallreiches ScB₂ oder borreiches ScB₂₈ erhalten. Durch Variation des Einwaageverhältnis konnte ScB₁₂ reproduzierbar und nahezu phasenrein hergestellt werden. Die Reproduzierbarkeit der Synthese von ScB₁₂ ist in Abbildung 118 gezeigt.

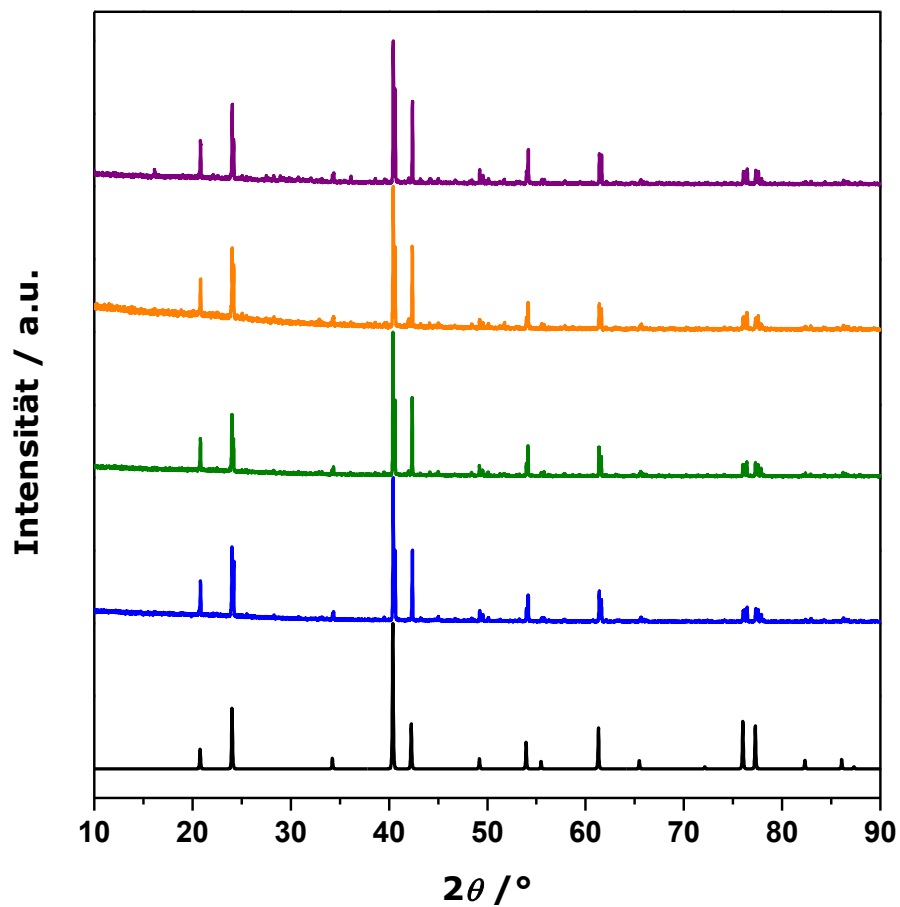


Abbildung 118: Röntgenpulverdiffraktogramme von ScB_{12} (violett: HK71, orange: HK72, grün: HK81, blau: HK86) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{ScB}_{12}^{[137]}$ (schwarz).

Das Ergebnis der Rietveld-Anpassung von ScB_{12} (HK86) auf Basis des Strukturmodells von CALLMER^[137] ist in Abbildung 119 gezeigt und in Tabelle 41 zusammengefasst. Die Gitterparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

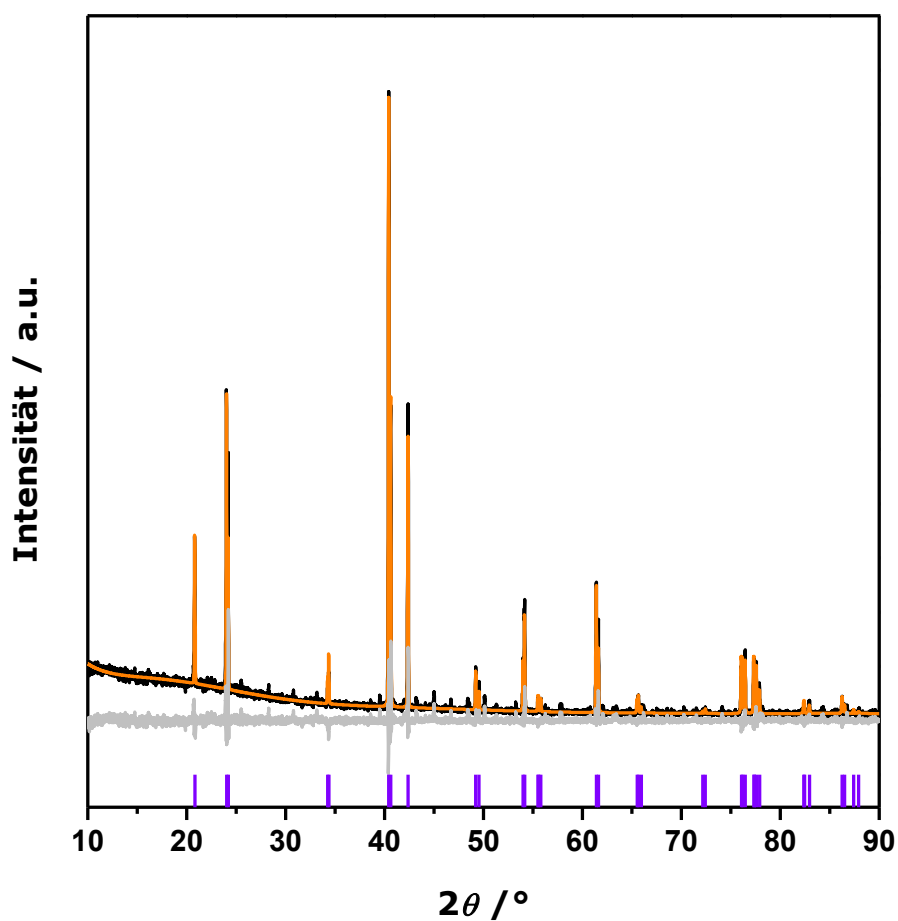


Abbildung 119: Röntgenpulverdiffraktogramm von ScB_{12} (HK86); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[137] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von ScB_{12} .

Tabelle 41: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von ScB_{12} (HK86).

Summenformel	ScB_{12}	ScB_{12} (Lit.) ^[137]
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$	$I4/mmm$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	201,19(1)	201,63
Gitterparameter / \AA	$a = 5,2312(1)$	$a = 5,2347(2)$
	$c = 7,3518(2)$	$c = 7,3583(2)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-0,0137(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion	10	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R_{exp}	10,30	
R_{wp}	13,32	
R_{p}	9,58	
GOF	1,29	

3.5.3.2 Verdichtung von ScB₁₂

Nach der Synthese von ScB₁₂ wurde das pulverförmige Volumenmaterial in der SPS-Anlage zu kompakten Presslingen verdichtet. In Abbildung 120 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) für den Pressvorgang von ScB₁₂ gezeigt.

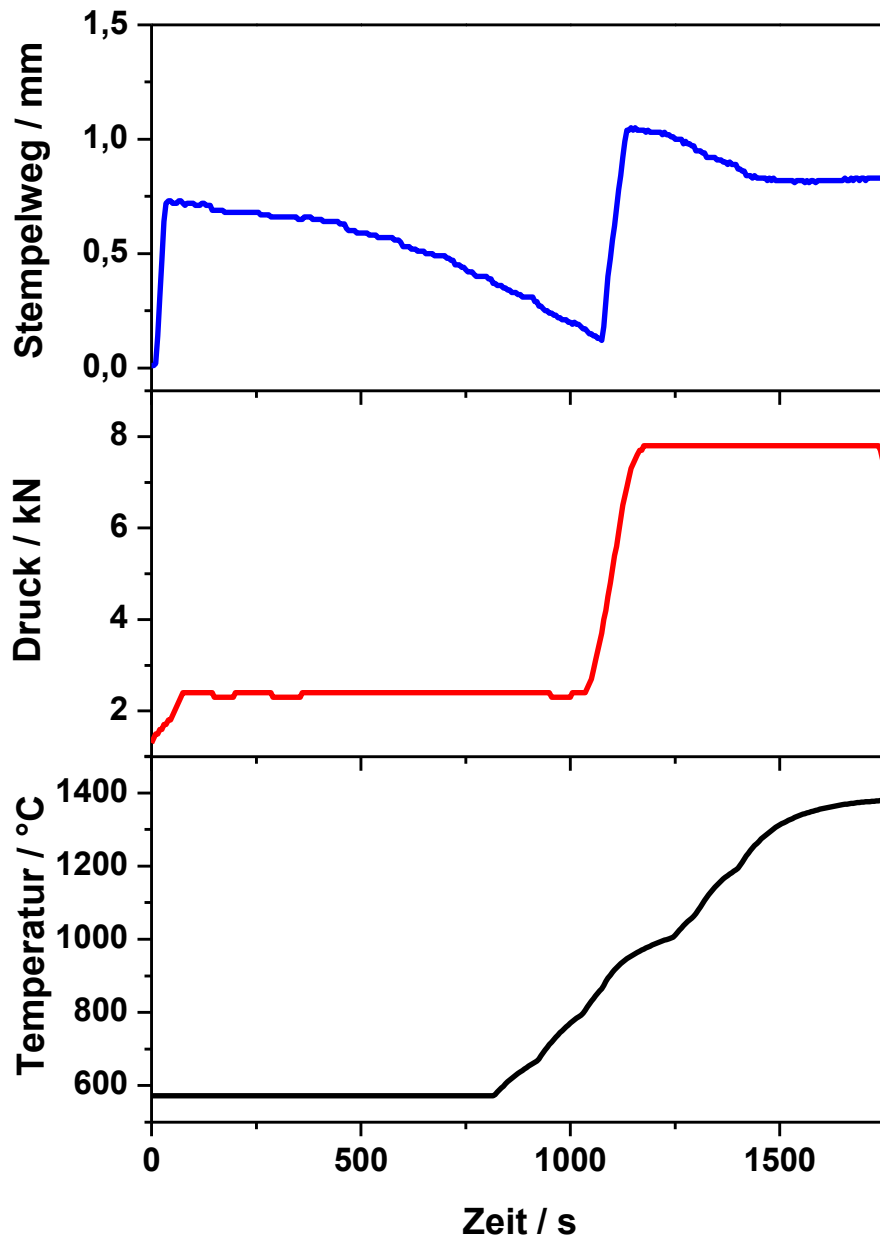


Abbildung 120: Pressvorgang für ScB₁₂ (HK71); blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

Zunächst wurde die Verdichtung von ScB_{12} (HK86) bei einer Sintertemperatur von 1550 °C durchgeführt. Nach der Verdichtung wurde der erhaltene Pressling zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Hierbei wurden zusätzliche Reflexe detektiert, die dem Scandiumcarbaborid $\text{Sc}_{0,96}\text{B}_{12,9}\text{C}_{1,1}$ zugeordnet werden konnten und auf die Reaktion von ScB_{12} mit der Graphitumgebung in der Matrizе zurückzuführen ist. Um diese Reaktion zu vermeiden, wurde in der Folge die Verdichtung (HK71) bei einer niedrigeren Sintertemperatur (1300 °C) durchgeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Presslinge (HK86 und HK71) sind in Abbildung 121 im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_{12} und $\text{Sc}_{0,96}\text{B}_{12,9}\text{C}_{1,1}$ gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass die Verringerung der Sintertemperatur zu einem kompakten Pressling von ScB_{12} führte.

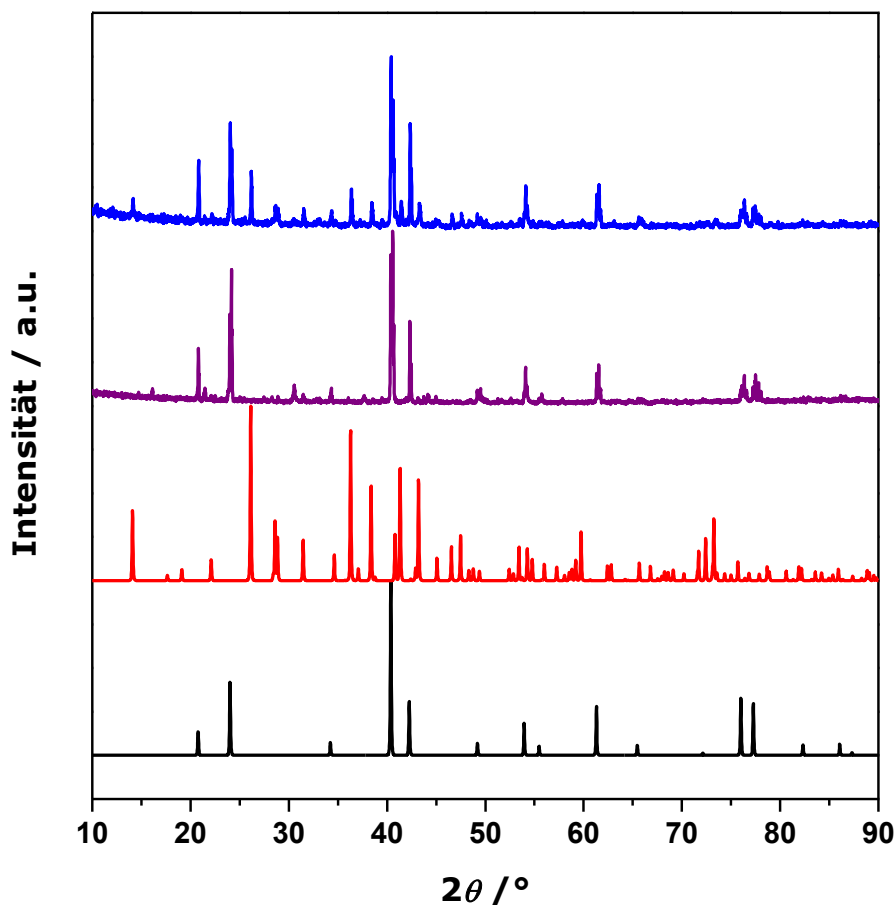


Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von ScB_{12} (blau: HK86, violett: HK71) nach der SPS im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_{12} ^[137] (schwarz) und $\text{Sc}_{0,96}\text{B}_{12,9}\text{C}_{1,1}$ ^[111] (rot).

3.5.3.3 Thermoelektrische Charakterisierung von ScB₁₂

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von ScB₁₂ erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an der kompaktierten Probe (HK71).

Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 1000 °C gemessen. Nach der Messung wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch kontrolliert. Die Wärmediffusivitäten wurden mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur Messung der Wärmekapazitäten mittels DSC verwendet. Eine Dichte von 2,90 g·cm⁻³ wurde bestimmt, die sehr nahe an der kristallographischen Dichte von ScB₁₂ von 2,89 g·cm⁻³ liegt. Abweichungen von der kristallographischen Dichte können durch Verunreinigungen und die Messungenauigkeit erklärt werden. Die ermittelte Dichte bestätigt eine sehr gute Verdichtung von ScB₁₂. Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivitäten und der Wärmekapazitäten sowie der bestimmten Dichte wurden die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften von ScB₁₂ sind in Abbildung 122 gezeigt. Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazitäten ist die Phasenumwandlung von ScB₁₂ bei ca. 240 °C deutlich zu erkennen.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von ScB₁₂ aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 123 gezeigt. Die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeiten liegt mit 10⁵ S·m⁻¹ im Bereich von metallischen Verbindungen. Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten sind bis zur Phasenumwandlung positiv nahe null und wechseln dann zu negativen Werten. Es gibt somit einen Übergang von *p*-Typ-leitendem hin zu *n*-Typ-leitendem Verhalten. Die negativen Seebeck-Koeffizienten steigen mit der Temperatur auf ca. -15 μV·K⁻¹ bei 1000 °C. Dieser geringe Wert entspricht dem metallischen Verhalten von ScB₁₂. Die Phasenumwandlung von ScB₁₂ zeigt sich auch im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten und der Wärmediffusivitäten mit der Temperatur. Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurde die gemessene Probe erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Verdichtung und nach der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften ist in Abbildung 124 gezeigt. ScB₁₂ war während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften stabil.

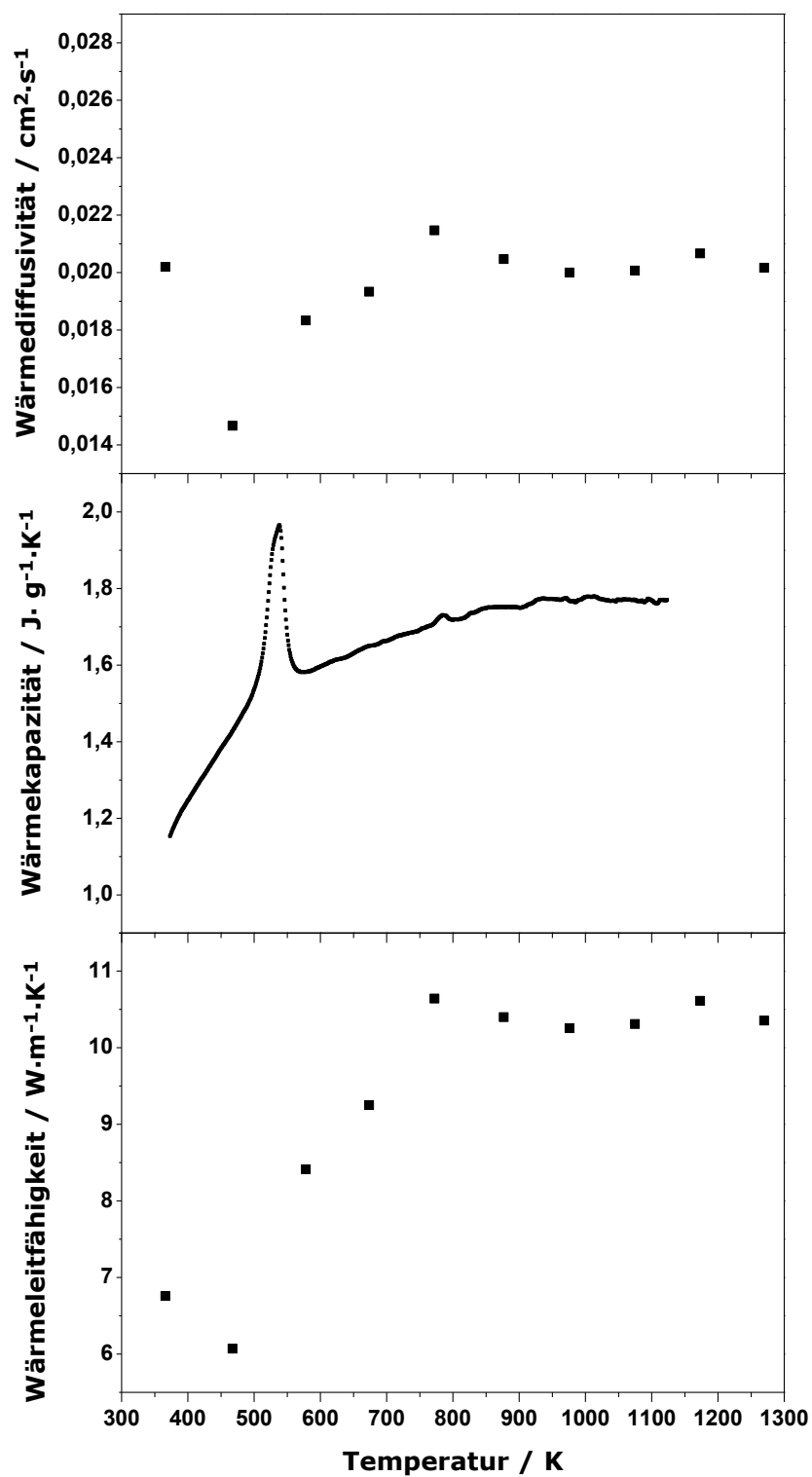


Abbildung 122: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von ScB_{12} (HK71).

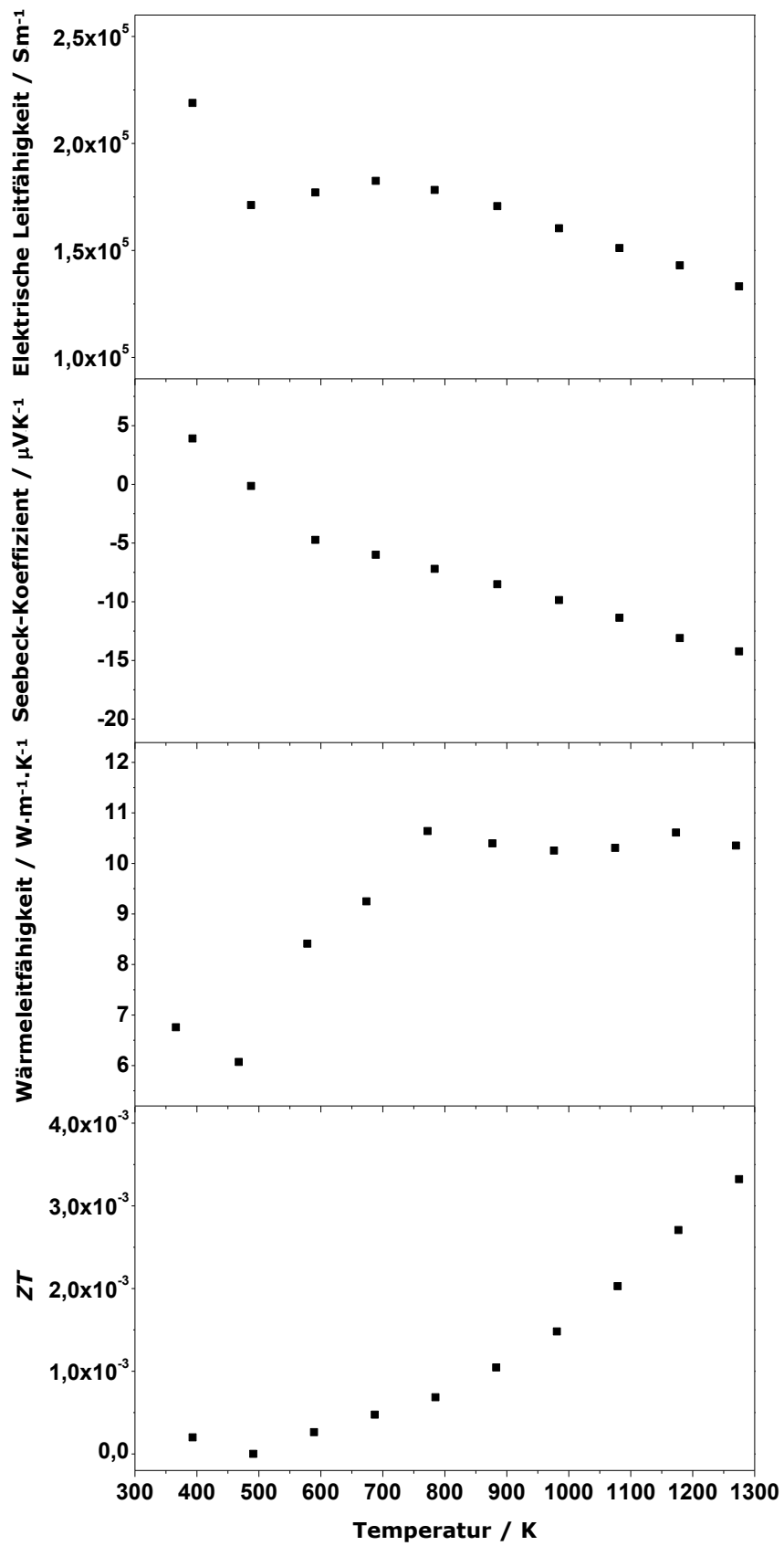


Abbildung 123: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von ScB₁₂ (HK71).

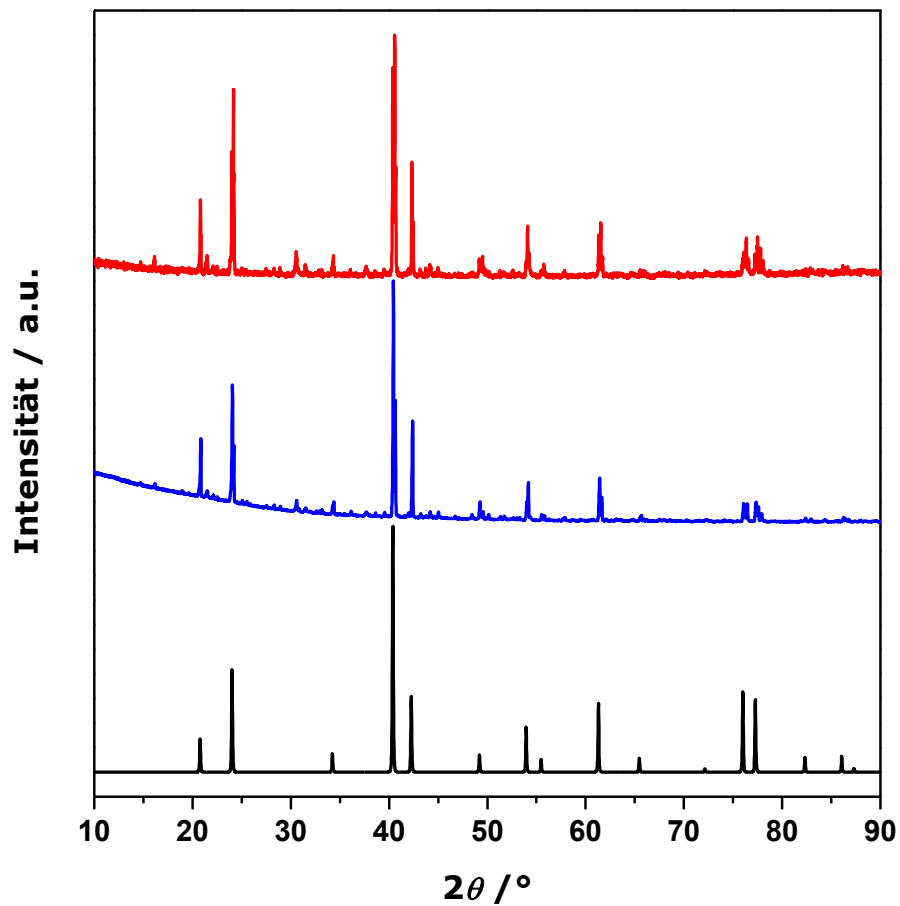


Abbildung 124: Röntgenpulverdiffraktogramm des Presslings von ScB₁₂ (HK71) nach der Verdichtung (rot) und des Pulvers nach den thermoelektrischen Messungen (blau) im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB₁₂^[137] (schwarz).

3.5.3.4 Schlussfolgerungen

Scandiumdodecaborid konnte reproduzierbar und nahezu phasenrein mit Hilfe des Lichtbogenofens aus den Elementen synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Weiterhin konnte ScB₁₂ erfolgreich in der SPS-Anlage verdichtet und die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt werden. Die thermoelektrische Güte ist aufgrund des metallischen Verhaltens sehr gering. In den temperaturabhängigen Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften ist außerdem die Phasenumwandlung vom tetragonalem ins kubische Kristallsystem von ScB₁₂ deutlich erkennbar, allerdings besitzt diese Umwandlung keinen großen Einfluss auf die thermoelektrische Güte.

3.5.4 Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor

3.5.4.1 Hochtemperatur-Synthese und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{28}

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen zu Einlagerungsverbindungen von Sc in β -rhomboedrischem Bor ausschließlich im Lichtbogenofen (LB) durchgeführt. Die Synthese von ScB_{28} erfolgte aus den Elementen und analog zu der Synthese der anderen Scandiumboride. Die eingesetzten Chemikalien mit ihren Spezifikationen sind in Tabelle 42 aufgeführt.

Tabelle 42: Verwendete Chemikalien zur Synthese von ScB_{28} .

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Sc	Smart Elements	Granulat	99,9	Sc
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)

Die Elemente wurden im molaren Verhältnis von Sc : B = 1 : 28 (0,5 g Produkt) eingewogen und zwei Mal 90 s bei 17,3 Hz in der Kugelmühle homogenisiert. Anschließend wurden die homogenisierten Edukte in einer hydraulischen Presse bei 10 t Last und 15-minütiger Haltezeit zu Presslingen verdichtet, die abschließend im Lichtbogenofen unter mehrmaligem Aufschmelzen bei maximaler Leistung (160 A) umgesetzt wurden. Nach der Synthese wurden die Schmelzperlen fein verrieben und das resultierende Pulver röntgendiffraktometrisch untersucht.

Bei der Lichtbogen-Synthese konnte ScB_{28} als Hauptphase erhalten werden. Die Reinheit der erhaltenen Proben variierte jedoch extrem mit dem Aufschmelzverhalten der Probe während der Synthese. Grundsätzlich wiesen die Röntgenpulverdiffraktogramme einen hohen Untergrund und geringe Intensitäten auf. Beides sind deutliche Hinweise auf geringe Kristallinität sowie herrschende Unordnung in der Kristallstruktur aufgrund von Defekten bzw. der Phasenbreite von ScB_{28} . In Abbildung 125 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von zwei Umsetzungen von ScB_{28} (ARCB3 und ARCB7) im Lichtbogenofen im Vergleich mit den Daten von kristallinem β -Bor und den Literaturdaten von ScB_{28} ^[137] gezeigt. Hieraus wird deutlich, dass mögliche Verunreinigungen in den Proben nur schwer zu erkennen sind. Zur Erhöhung der Kristallinität und zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden die Proben daher in der SPS-Anlage verdichtet.

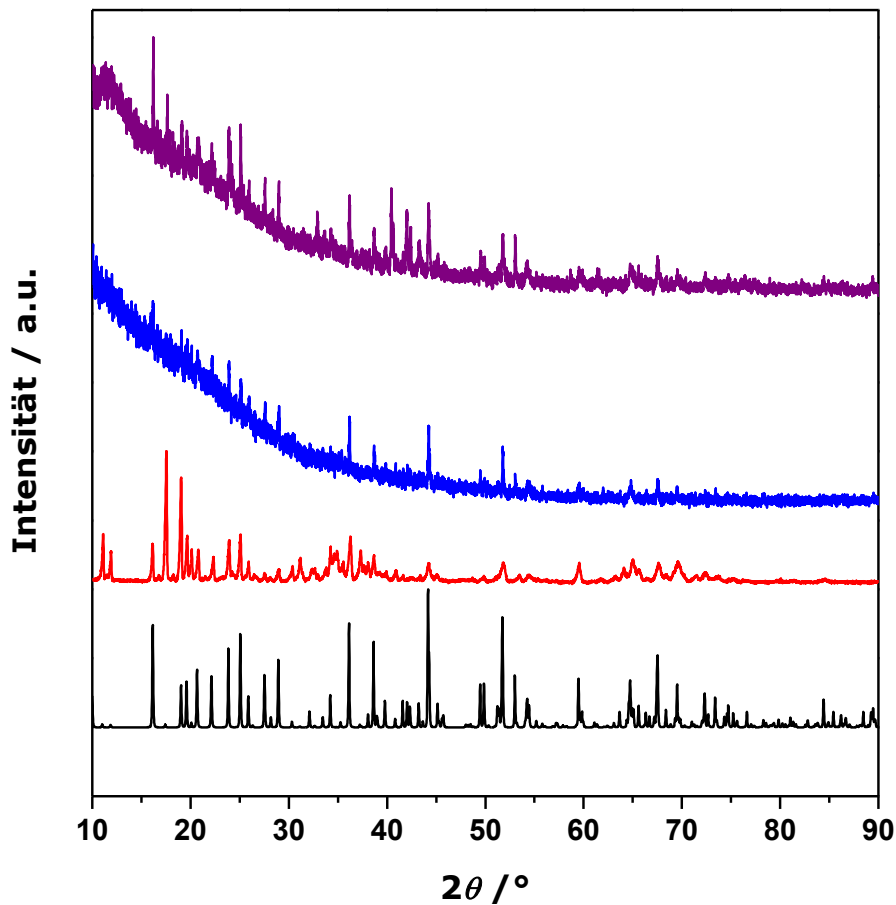


Abbildung 125: Röntgenpulverdiffraktogramme von ScB_{28} (violett: ARCB3 und blau: ARCB7) im Vergleich mit den Daten von kristallinem β -Bor (rot) und den Literaturdaten von ScB_{28} ^[137] (schwarz).

3.5.4.2 Verdichtung und röntgendiffraktometrische Charakterisierung von ScB_{28}

Die pulverförmigen ScB_{28} -Proben nach der Synthese im Lichtbogenofen wurden bei zwei unterschiedlichen Sintertemperaturen verdichtet. In Abbildung 126 sind die charakteristischen Parameter (Temperatur, Stempelweg, Druck, Zeit) für die Verdichtungen bei einer Sintertemperatur von ca. 1300 °C (ARCB3) und bei ca. 1600 °C (ARCB7) gezeigt. Nach der Verdichtung wurden beide Presslinge röntgendiffraktometrisch untersucht. Diese Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 127 im Vergleich mit den Literaturdaten von ScB_{28} gezeigt. Es wird deutlich, dass ScB_{28} in beiden Proben kristallin, als Hauptphase und im Falle von ARCB7 nahezu phasenrein vorlag. Bei der bei 1300 °C gesinterten Probe (ARCB3) ist der Hauptreflex von β -Bor bei 17,5 ° 2θ zusätzlich zu sehen.

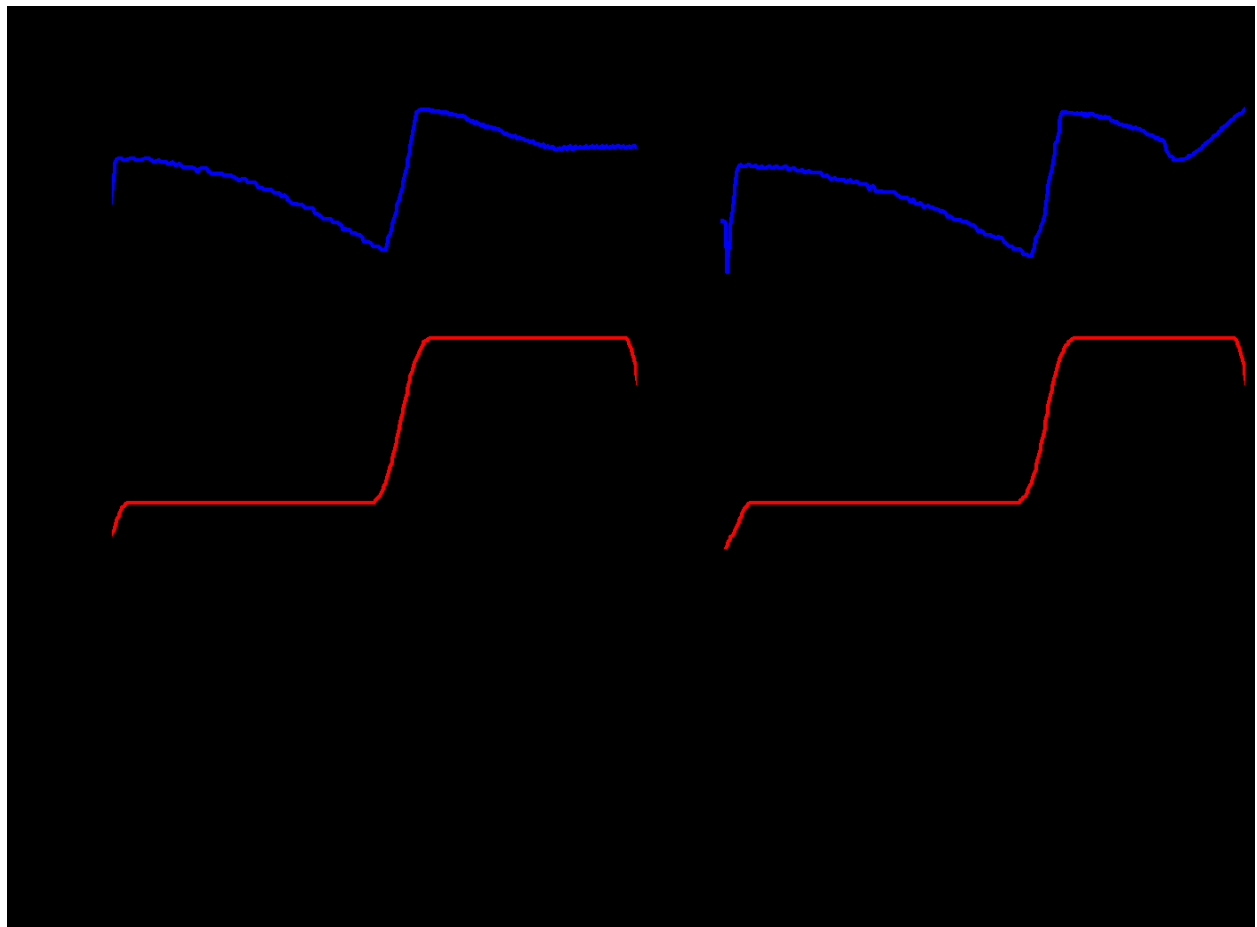


Abbildung 126: Links: Verdichtung von ScB_{28} (ARCB3) bei 1300 °C; rechts: Verdichtung von ScB_{28} (ARCB7) bei 1600 °C; blau: Verlauf des Stempelwegs, rot: Verlauf des Drucks (Kraft) und schwarz: Verlauf der Temperatur.

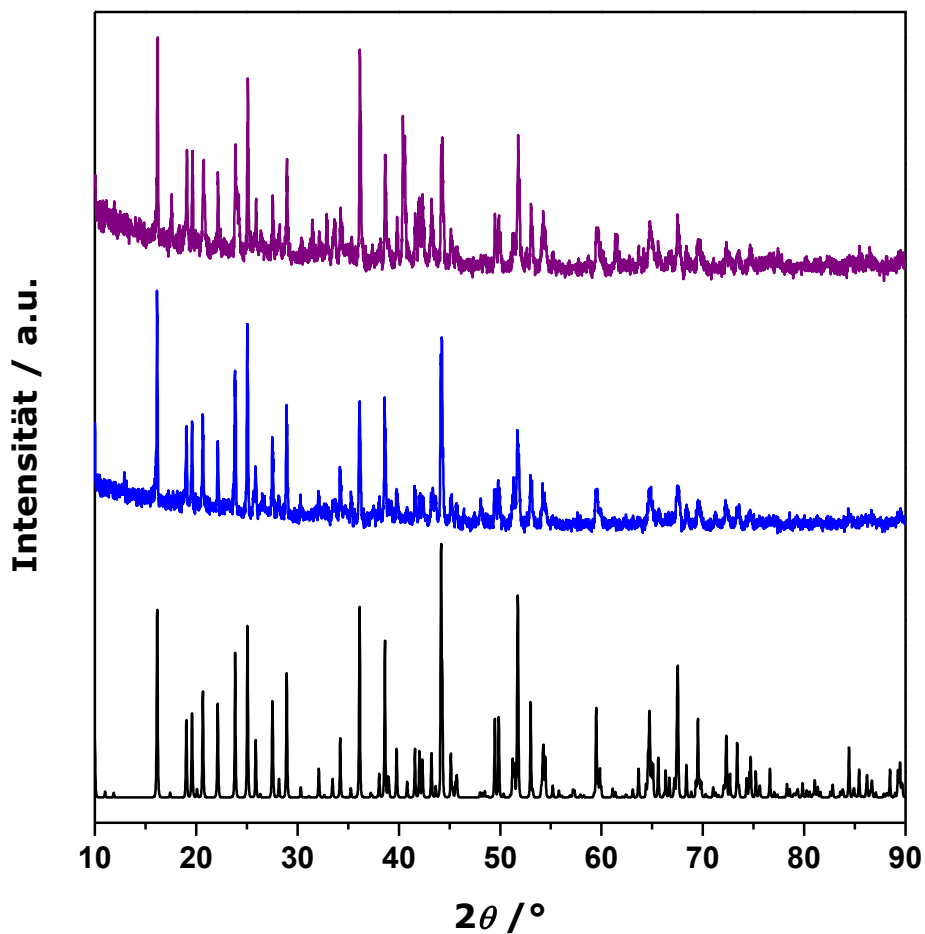


Abbildung 127: Röntgenpulverdiffraktogramme von ScB_{28} (violett: ARCB3 und blau: ARCB7) nach der Verdichtung im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{ScB}_{28}^{[137]}$ (schwarz).

3.5.4.3 Thermoelektrische Charakterisierung von ScB_{28}

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte von ScB_{28} erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den kompaktierten Proben (ARCB3 und ARCB7). Hierzu wurden zunächst simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten in einem Messzyklus bis 1000 °C gemessen. Dann wurden die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Anschließend wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels Pyknometer sowie zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazitäten mittels DSC verwendet. Hierbei wurden Dichten von $2,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ARCB3) und $2,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ARCB7) bestimmt, die sehr nahe an der kristallographischen Dichte von ScB_{28} von $2,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ liegen. Abweichungen von der kristallographischen Dichte können durch die Phasenbreite, kleineren Verunreinigungen sowie der

Messungenauigkeit erklärt werden. Aus den gemessenen Werten der Wärmediffusivität und der Wärmekapazität sowie der bestimmten Dichte wurde schließlich die Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Die temperaturabhängigen Verläufe dieser drei Eigenschaften beider Proben von ScB₂₈ sind in Abbildung 128 gezeigt.

Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von ScB₂₈ aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 129 gezeigt. Zusätzlich sind die Literaturdaten^[62] der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten von ScB₂₈ als Vergleich gezeigt.

Die Größenordnung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben von ScB₂₈ liegt mit $10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ im Bereich von borreichen Materialien wie AlMgB₁₄ oder β -rhomboedrischem Bor^[63]. Sie ist etwa zwei Dimensionen geringer als für ScB₂₈ in der Literatur^[62] beschrieben. Die positiven Seebeck-Koeffizienten von identifizieren ScB₂₈ als *p*-Typ-Halbleiter, sie liegen im Bereich von 200 bis 400 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ und sind vergleichbar mit den früher^[62] bestimmten Seebeck-Koeffizienten. Die Wärmeleitfähigkeiten von 3 bis 4 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ liegen ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie jene, die von Stober bestimmt wurden.^[62] Die resultierende thermoelektrische Güte von ScB₂₈ ist sehr gering und ist eine Größenordnung kleiner als in der Literatur beschrieben (0,5 bei 1450 K^[62]). Die in dieser Arbeit bestimmte viel niedrigere thermoelektrische Güte basiert im Vergleich zu den Literaturwerten vor allem auf dem Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Unterschied kann auf mögliche Verunreinigungen in den Proben (z.B. β -rhomboedrischem Bor) oder auf die andere Methode der Verdichtung der Proben zurückgeführt werden.

Nach der thermoelektrischen Charakterisierung wurden die gemessenen Proben erneut röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme von ARCB3 und ARCB7 nach den thermoelektrischen Eigenschaften sind in Abbildung 130 gezeigt. Hierbei konnte die Phasenstabilität von ScB₂₈ während der Messung der thermoelektrischen Eigenschaften bestätigt werden. Allerdings wurden ebenfalls Fremdreﬂexe von W₂B_{3,72} beobachtet, die durch die Vorbehandlung in der Kugelmühle erklärt werden können.

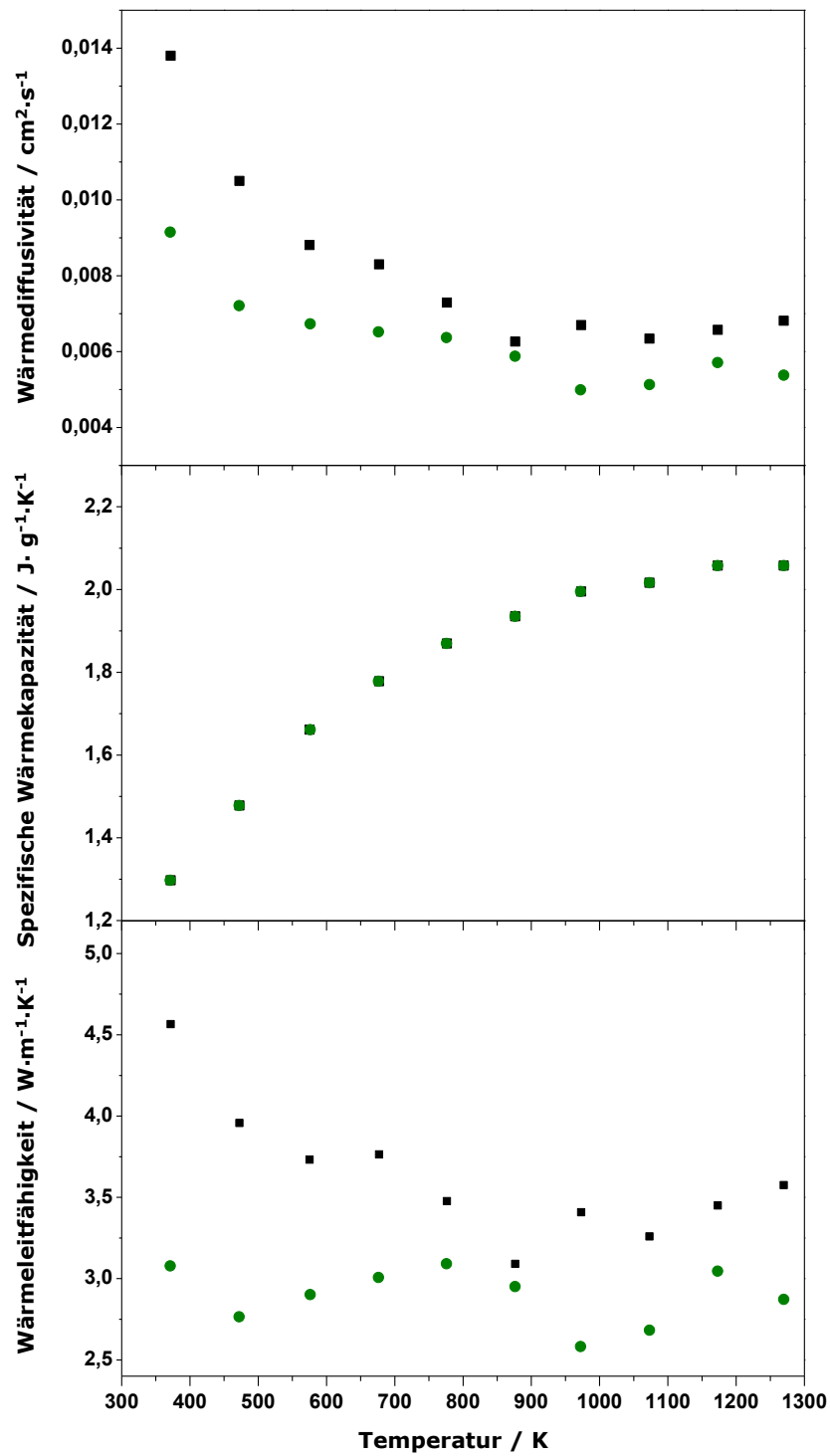


Abbildung 128: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von ScB₂₈; ARCB3 (grüne Kreise), ARCB7 (schwarze Quadrate).

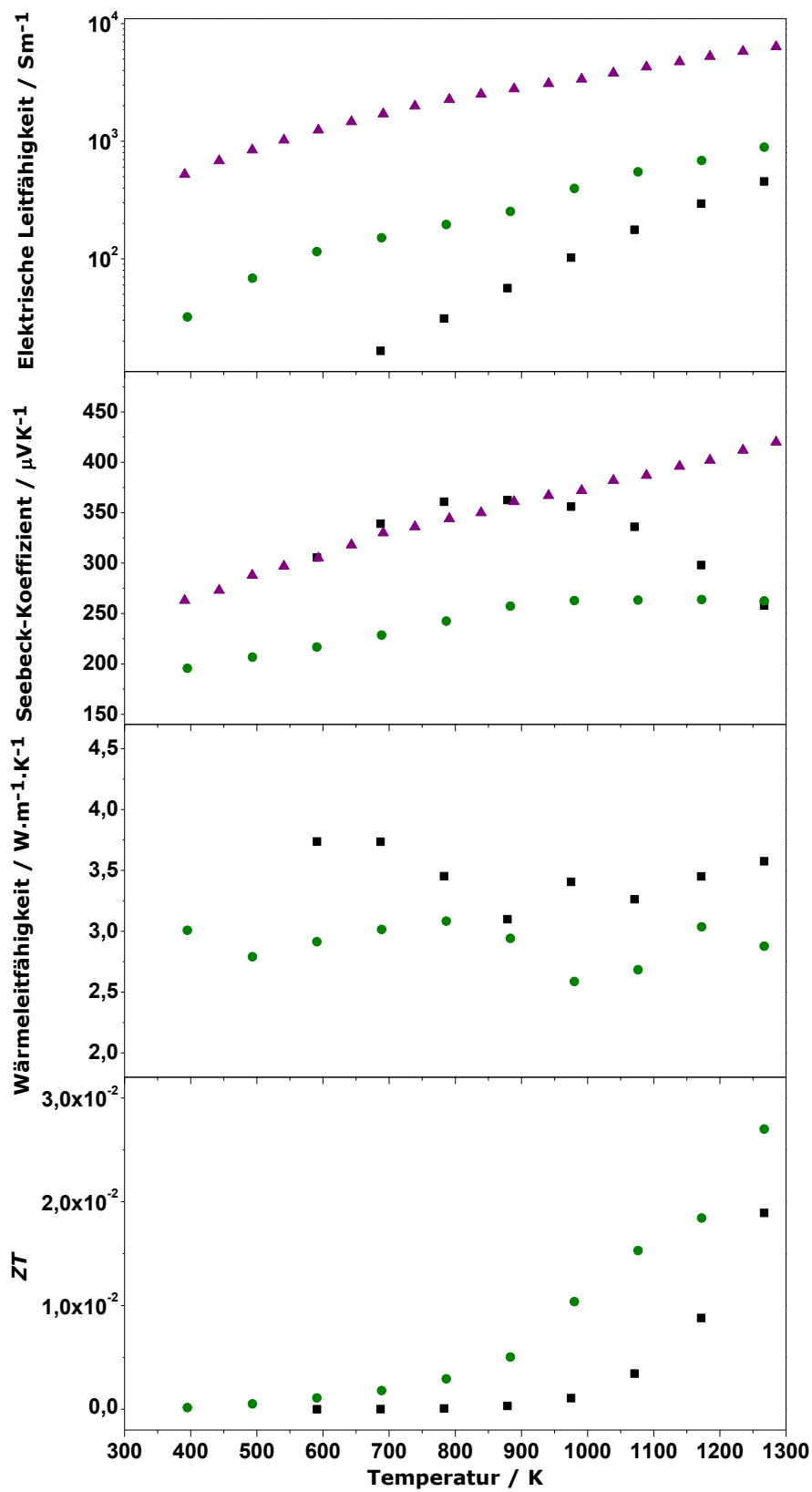


Abbildung 129: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von ScB_{28} , ARCB3 (grüne Kreise), ARCB7 (schwarze Quadrate) im Vergleich mit den Daten von F. Stober^[62] (violette Dreiecke).

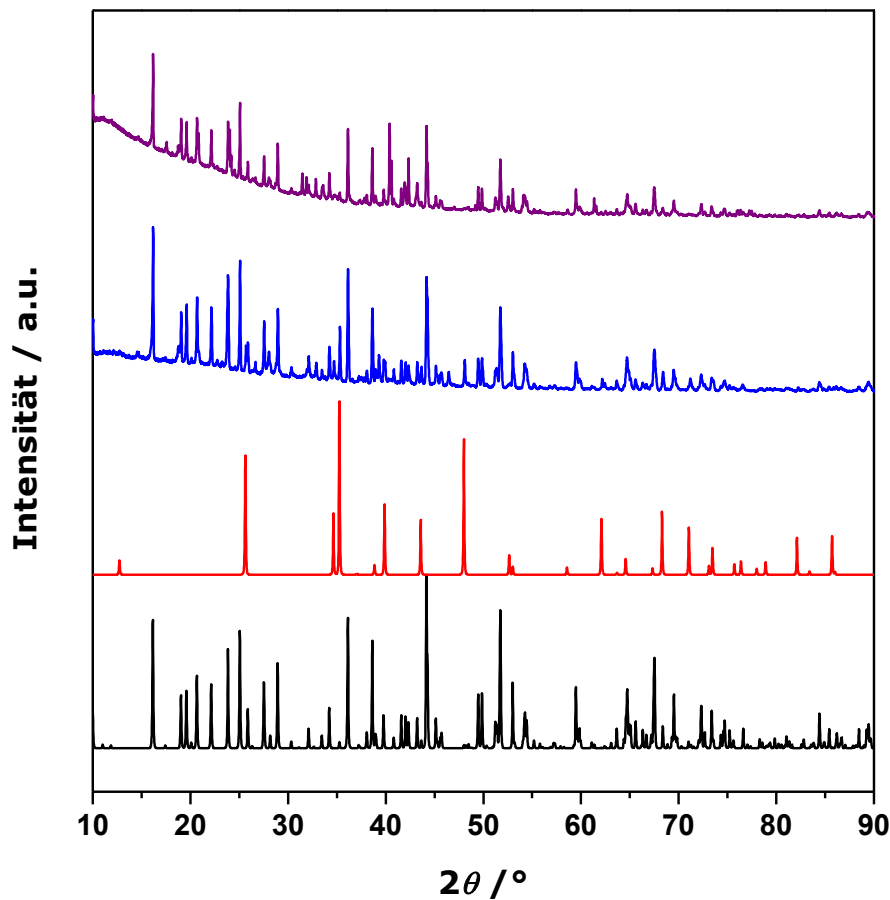


Abbildung 130: Röntgenpulverdiffraktogramme von ScB_{28} (violett: ARCB3 und blau: ARCB7) nach der Verdichtung im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{W}_2\text{B}_{3,72}$ ^[156] (rot) und ScB_{28} ^[137] (schwarz).

3.5.4.4 Schlussfolgerungen

Die Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor konnte reproduzierbar und nahezu phasenrein mit Hilfe des Lichtbogenofens aus den Elementen synthetisiert werden. Weiterhin konnte ScB_{28} erfolgreich in der SPS-Anlage verdichtet und die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt werden. Die in der Literatur beschriebene thermoelektrische Güte (ZT -Wert von 0,5) von ScB_{28} konnte aufgrund einer viel niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit der beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben von ScB_{28} nicht bestätigt werden. Als möglicher Grund hierfür können Verunreinigungen in den Proben (β -Bor und $\text{W}_2\text{B}_{3,72}$) und eine unterschiedliche Verdichtungsmethode benannt werden. Die resultierende thermoelektrische Güte der gemessenen Proben liegt im Bereich von typischen borreichen Verbindungen.

3.6 Natriumboride

3.6.1 Stand der Literatur

Die Verbindungsklasse der Natriumboride stellt aufgrund der guten Verfügbarkeit und dem geringen Preis der Elemente ein interessantes System dar. Mögliche Anwendungsgebiete für die Natriumboride stellt neben Hochtemperatur- und Refraktär-Anwendungen auch der potentielle Einsatz in Natrium-Ionen-Batterien dar. An diesen wird als Ersatzsystem für Lithium-Ionen-Batterien in den letzten Jahren vermehrt geforscht.^[157-158] In der Literatur sind mit den zwei Boriden Na_2B_{29} und Na_3B_{20} sowie mit dem verwandten Natriumcarbaborid NaB_5C nur wenige Verbindungen bekannt.

Na_3B_{20} war lange Zeit in der Literatur als NaB_6 beschrieben.^[159] Erst 1999 wurde die Struktur endgültig von ALBERT und HOFMANN mithilfe von Röntgen- und Neutronendiffraktion an Pulverdaten gelöst.^[160-161] Die Synthese von Na_3B_{20} wurde in vorborierten Tantaliegeln bei 1050 °C und einer Haltedauer von drei Stunden durchgeführt. Eingesetzt wurde amorphes Bor sowie Natrium im Überschuss. Nach der thermischen Behandlung wurde das überschüssige Natrium durch Destillation bei 350 °C im Vakuum entfernt. Na_3B_{20} kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Cmmm$ mit den Gitterparametern $a = 18,6944(9) \text{ \AA}$, $b = 5,7009(2) \text{ \AA}$ und $c = 4,1506(1) \text{ \AA}$. Die Kristallstruktur weist oktaedrische und pentagonal-bipyramidale Polyeder auf und ist in Abbildung 131 gezeigt.

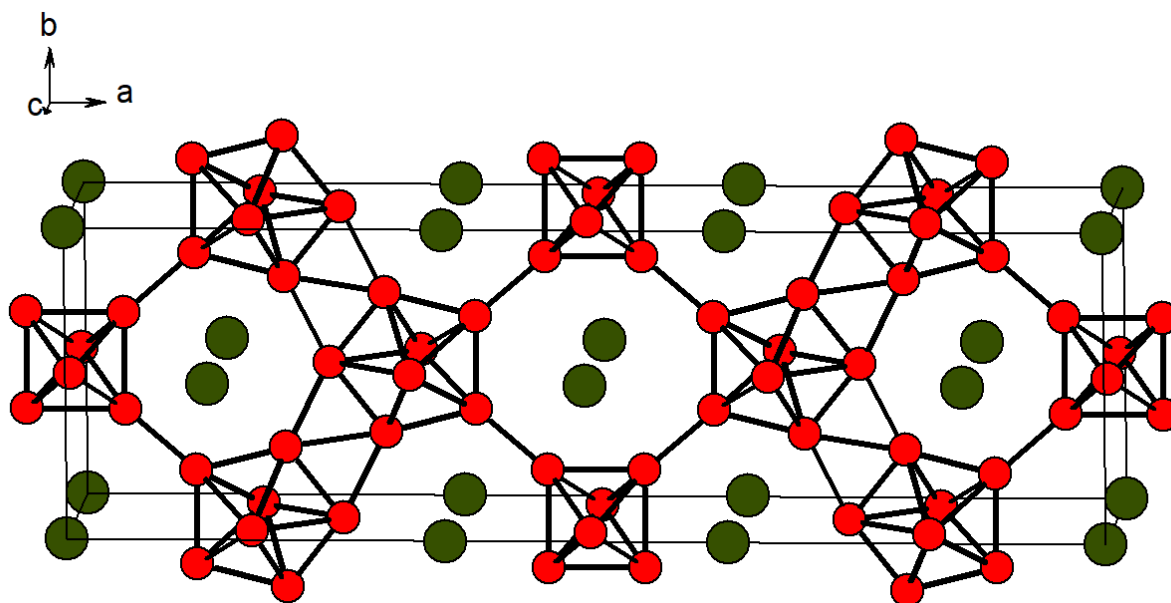


Abbildung 131: Kristallstruktur von Na_3B_{20} mit eingezeichneter Elementarzelle; Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor- und grün: Natriumatome.

Das andere Natriumborid Na_2B_{29} war lange Zeit als NaB_{15} bekannt und seine Struktur wurde ursprünglich im orthorhombischen Kristallsystem beschrieben.^[162] Mit dem Erhalt eines Einkristalls gelang es schließlich ALBERT und HOFMANN et al. die Kristallstruktur zu lösen.^[163] Die Synthese von Na_2B_{29} wurde in vorborierten Tantaltiegeln bei 1150 °C und einer Haltedauer von drei Stunden durchgeführt. Eingesetzt wurde kristallines β -Bor sowie Natrium im Überschuss. Nach der thermischen Behandlung wurde das überschüssige Natrium durch Destillation bei 350 °C im Vakuum entfernt. Na_2B_{29} kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $I1m1$ mit einem Winkel nahe 90 ° und mit den Gitterparametern $a = 5,874(1) \text{ \AA}$, $b = 10,403(1) \text{ \AA}$ und $c = 8,359(2) \text{ \AA}$. Hierbei bilden B_{12} -Ikosaeder eine leicht modifizierte hexagonal-primitive Anordnung aus. Durch den Symmetrieabbau vom orthorhombischen ins monokline Kristallsystem spaltet sowohl die Natriumatom-Position als auch die Position des interstitiellen Boratoms in zwei unabhängige Positionen auf. Eine dieser aufgespaltenen Boratom-Positionen ist dabei nicht besetzt. In Abbildung 132 ist die Kristallstruktur von Na_2B_{29} gezeigt.

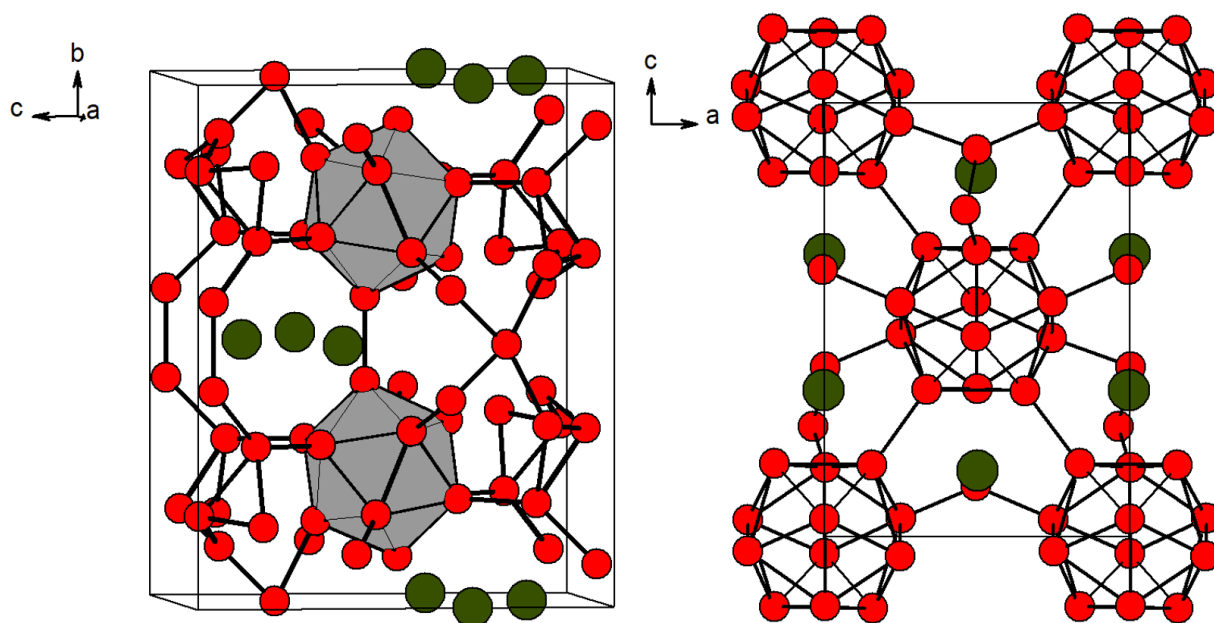


Abbildung 132: Kristallstruktur von Na_2B_{29} mit eingezeichneter Elementarzelle; links: Blick entlang der a -Achse, rechts: Blick entlang der c -Achse. Rot: Bor- und grün: Natriumatome.

Das Natriumcarbaborid NaB_5C wurde erstmals 1998 von ALBERT und SCHMITT synthetisiert und die Kristallstruktur an Pulverdaten gelöst.^[164] Hierzu wurde Graphit und kristallines Bor stöchiometrisch eingesetzt und mit dem sechsfachen Überschuss an Natrium umgesetzt. Die

thermische Behandlung fand zwei Stunden lang bei 1050 °C im gasdicht verschlossenen Eisentiegel mit Bornitrid-Innentiegel statt. Das überschüssige Natrium wurde nach der Reaktion im Vakuum bei 400 °C entfernt. NaB₅C kristallisiert im kubischen Hexaborid-Strukturtyp in der Raumgruppe *Pm* $\bar{3}$ *m* mit dem Gitterparameter $a = 4,0925(1) \text{ \AA}$. Die thermoelektrischen Eigenschaften von NaB₅C wurden von GÜRSOY bestimmt und deuten auf eine geringe thermoelektrische Güte hin.^[59] Er kompaktierte das Pulver in der SPS-Anlage bei 650 °C, einem Druck von 100 MPa und einer Haltedauer von 90 Minuten. Auffällig ist, dass NaB₅C im Gegensatz zu den anderen bekannten Hexaboriden^[75] ein *p*-Typ-Halbleiter darstellt. Eine alternative Methode zur Herstellung von kompaktiertem Volumenmaterial von NaB₅C wurde von MORITO et al. beschrieben.^[165-166] Dieser setzte bei 800 – 900 °C vorverdichtete Rohlinge, bestehend aus stöchiometrisch eingesetztem Bor und Kohlenstoff, mit Natrium-Dampf um und erhielt ein kompaktes Komposit, bestehend aus größtenteils NaB₅C sowie amorph vorliegende Bor- und Kohlenstoff-Anteile. Während von NaB₅C die thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt wurden^[59], gibt es zu den beiden bekannten Natriumboriden keine Arbeiten über die physikalischen Eigenschaften.

3.6.2 Synthese und Verdichtung der Natriumboride

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen der Natriumboride ausschließlich im Hochfrequenz-Induktionsofen durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien dienten hierbei die Elemente. In Tabelle 43 sind Informationen zu den verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 43: Chemikalien zur Synthese der Natriumboride.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit / %	Abkürzung
Na	Riedel-de Haën	Stücke	99,5	Na
B (amorph)	Smart Elements	Pulver (2 Mikron)	99,9	B (am., SE)
B (amorph)	Pavezyum Kimya San	Pulver (<250 nm)	98,5	B (am., PKS)
B (kristallin)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
B (kristallin)	Chempur	grobes Pulver (-4 mesh)	99,95	B (Chem.)

Zur Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Synthesen der Natriumboride wurden so viele Reaktionsparameter wie möglich konstant gehalten. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von Natrium war es notwendig, geschlossene Tiegelvariationen zu verwenden. Dabei kamen Tantaltiegel zum Einsatz, die entweder vorboriert oder mit einen Bornitrid-Innentiegel verwendet wurden. Beides diente zur Verhinderung der Reaktion der Edukte mit dem Tiegel. Bei beiden Varianten wurden jeweils etwa gleich große Tiegel verwendet. Die Einwaage von 18,5 mmol (0,20 g) Bor und

9,5 mmol (0,22 g) Natrium erfolgte unter Argon im Handschuhkasten und wurde unabhängig von der Zielverbindung gleich gehalten. Dies ist möglich, da Natrium im Überschuss vorliegt und die Steuerung der Produkte vor allem über die Reaktionsparameter (Temperatur, Haltezeit) erfolgte. Bei den Synthesen der Natriumboride wurde eine konstante Heizrate von 0,5 A/3 min für alle Temperaturplateaus verwendet. Nach Beendigung der thermischen Behandlung wurden die Proben durch das direkte Ausschalten des Generators abgeschreckt. Anschließend wurde das überschüssige Natrium durch Destillation entfernt. Hierzu wurde der Tantaltiegel geöffnet, im Vakuum auf ca. 350 - 400 °C erhitzt und drei Stunden gehalten. Abschließend wurden die erhaltenen Produkte zu feinem Pulver verrieben und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Mit Hilfe dieser Synthesemethode war es möglich, drei verschiedene Natriumboride, darunter die beiden literaturbekannten Phasen Na_2B_{29} und Na_3B_{20} sowie eine neue Phase, NaB_{28} , nahezu phasenrein als polykristallines Pulver herzustellen. Die exakten Reaktionsbedingungen für die einzelnen Natriumboride sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44: Bedingungen für die Synthesen der verschiedenen Natriumboride.

Phase	Syntheseroute	Chemikalien	Einwaageverhältnis Na:B	Temperatur / °C	Zeit / h
NaB_{28}	Pulver	B (Chem.), Na	1:2	1050	1
	Pressling	B (P1), Na		1050-1150	1-5
Na_2B_{29}	Pulver	B (Chem.), Na	1:2	1550	3
	Pressling	B (P1), Na			
Na_3B_{20}	Pulver	B (am., PKS, SE), Na	1:2	1250	3
	Pressling	B (P1), Na		1150-1200	

Zur Messung der thermoelektrischen Eigenschaften war es notwendig, das pulverförmige Volumenmaterial zu kompaktieren. Hierzu wurde, wie bei den zuvor beschriebenen Boriden und Boridcarbiden, das SPS-Verfahren verwendet. Aufgrund der hohen Temperaturen ($>1000\text{ °C}$), die für den Sinterprozess von borreichen Metallboriden benötigt werden, kam es während der Verdichtung der Natriumboride zur Zersetzung unter Natriumverlust bis hin zum kompletten Verschwinden des Natriums aus der Probe. Daher wurden Verdichtungsversuche in der SPS-Anlage bei niedrigeren Temperaturen (500 – 800 °C) und längeren Haltezeiten durchgeführt. Hieraus konnten mechanisch instabile, schwer handhabbare Presslinge mit Natriumboriden als Hauptphasen erhalten werden. Die Presslinge waren nicht besonders dicht kompaktiert und wiesen große Kristallite auf der Oberfläche auf, die nur lose miteinander verbunden waren. Aufgrund dieser Problematik war es nicht möglich, die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Proben zu messen.

Daher wurde eine alternative Route zur Herstellung von kompakten Proben der Natriumboride entwickelt. Diese Route wurde an die Synthesevariante zur Herstellung kompakter NaB_5C -Proben von MORITO et al.^[165-166] angelehnt und basiert auf der Verdichtung von elementarem Bor sowie der anschließenden Umsetzung des Borpresslings mit Natrium.

Die Verdichtung von kristallinem β -Bor-Pulver (H. C. Starck, P1) erfolgte in der SPS-Anlage. Bei allen Versuchen wurde eine konstante Menge (0,45 g) Bor eingesetzt und eine Sintertemperatur von ca. 1250 °C verwendet. Die charakteristischen Parameter (Temperatur, Druck, Stempelweg) eines beispielhaften Pressvorgangs sind in Abbildung 133 gezeigt.

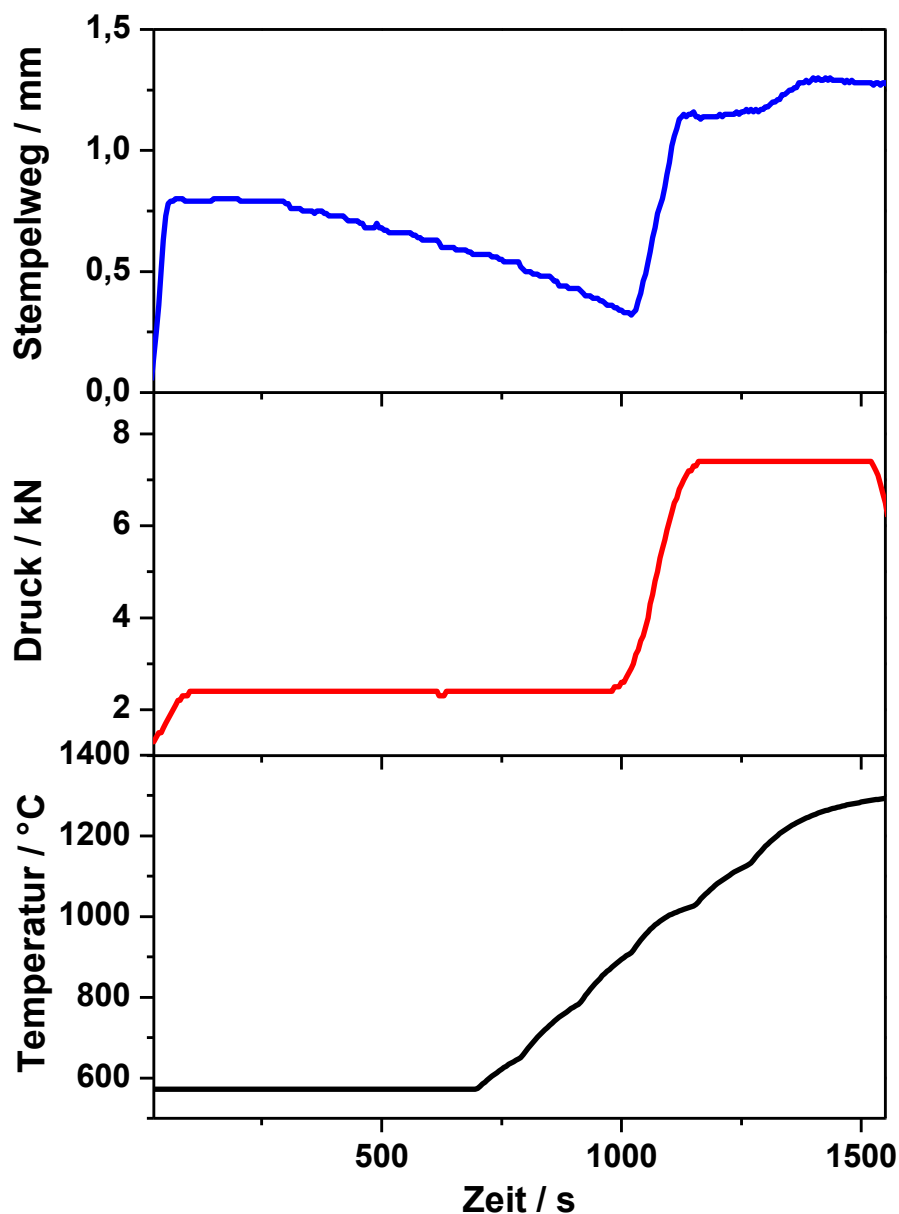


Abbildung 133: Verdichtung von β -Bor; blau: Stempelweg, rot: Drucks (Kraft), schwarz: Temperatur.

Anschließend wurde der Borpressling in einem geschlossenen Tantaltiegel im Hochfrequenz-Induktionsofen mit einem Natrium-Überschuss umgesetzt. Hierbei wurde die Menge an eingesetztem Natrium (0,3 g) für die Synthesen der verschiedenen Natriumboride gleich gehalten. Die Steuerung der Produkte erfolgte über die Reaktionsparameter (Temperatur, Haltezeit). Die exakten Bedingungen zur Synthese der Natriumborid-Presslinge sind ebenfalls in Tabelle 44 aufgeführt. Sonstige Syntheseschritte erfolgten analog der Synthese der pulverförmigen Natriumboride. Abschließend wurden die kompakten Produkte röntgendiffraktometrisch untersucht.

Durch diese alternative Syntheseroute war es möglich, die drei Natriumboride NaB_{28} , Na_2B_{29} und Na_3B_{20} als kompakte Proben herzustellen. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion im Inneren des Presslings wurde dieser zerbrochen und ein Elementverteilungsbild an der ebenen Bruchkante mittels EDS-Mapping erstellt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sowie die Elementverteilungsbilder sind in Abbildung 134 gezeigt und bestätigen die vollständige Reaktion im Inneren des Presslings.

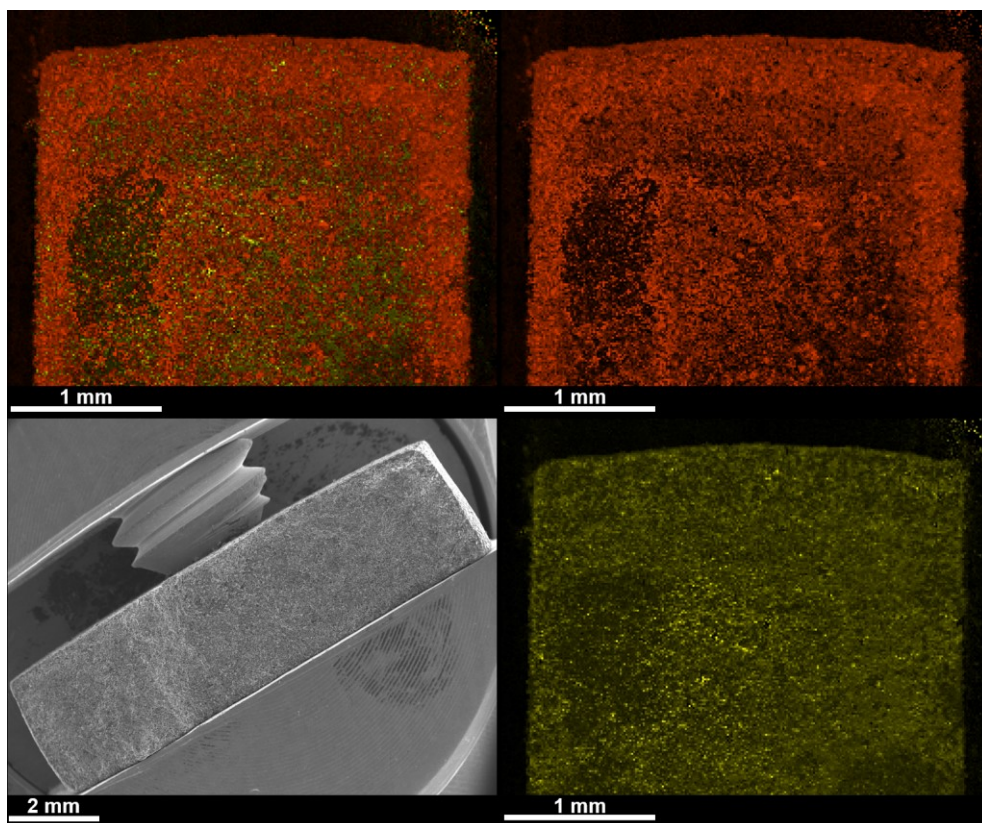


Abbildung 134: Elementverteilungsbilder über die Bruchkante eines gebrochenen Natriumborid-Presslings; rot: Verteilung von Bor und gelb: Verteilung von Natrium. Links unten: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der gesamten Bruchkante.

3.6.3 Kristallstrukturbestimmung von NaB_{28}

Eine neue Phase im System der Natriumboride wurde gefunden, deren Reflexmuster weder zu den zwei literaturbeschriebenen Phasen Na_3B_{20} oder Na_2B_{29} noch zum eingesetzten β -Bor passten. Das neue Reflexmuster ist in Abbildung 135 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Komplexität des Musters jener von β -Bor bzw. von der Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor gleicht. Es handelt es sich bei der neuen Phase, für die die Zusammensetzung NaB_{28} bestimmt wurde, um eine Einlagerungsverbindung von Na in β -rhomboedrischem Bor.

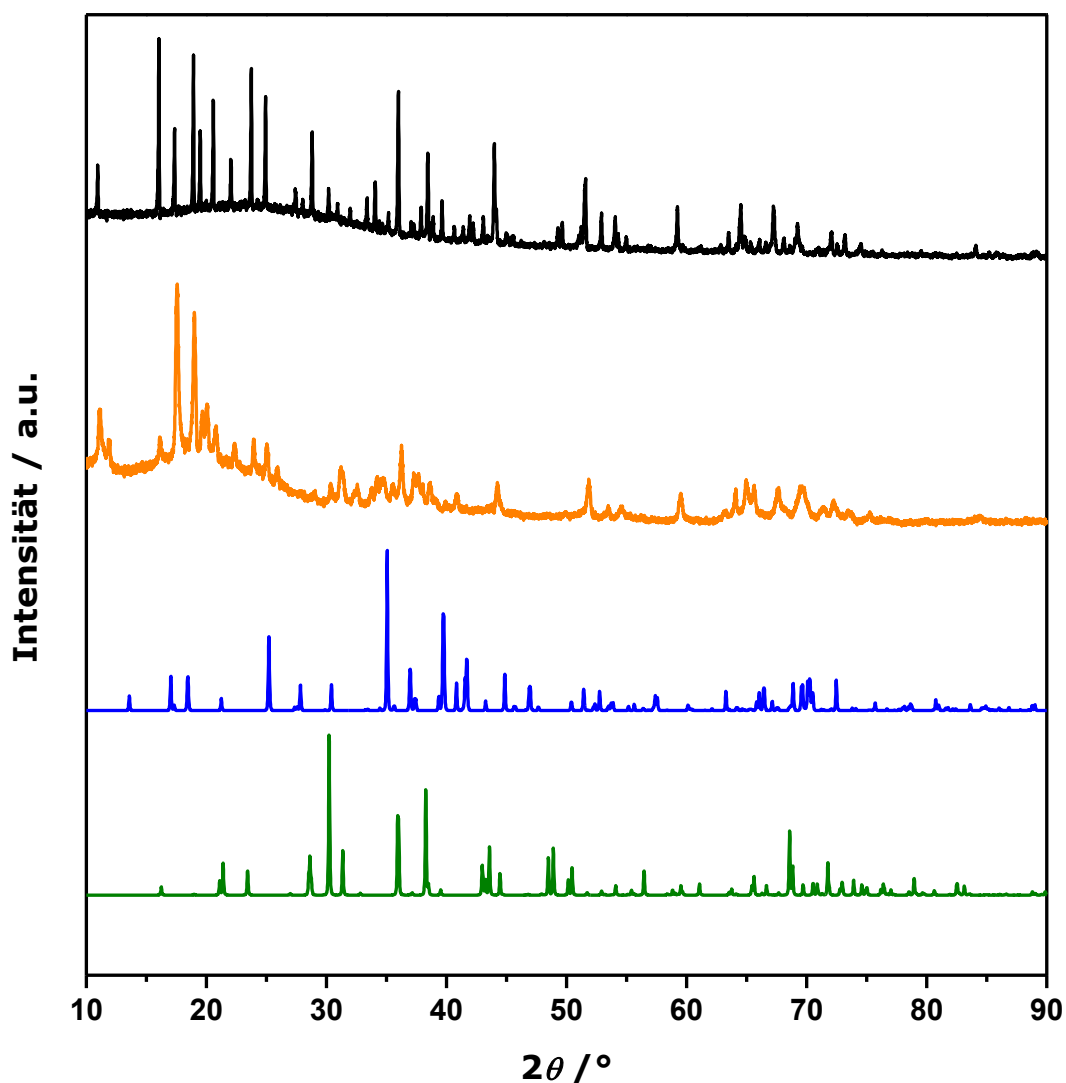


Abbildung 135: Röntgenpulverdiffraktogramme von NaB_{28} im Vergleich mit kristallinem β -Bor (orange) und mit den theoretischen Reflexlagen von Na_3B_{20} (grün) sowie Na_2B_{29} (blau).

Daher wurde eine Rietveld-Verfeinerung zur Kristallstrukturbestimmung von NaB_{28} basierend auf der Kristallstruktur von $\text{MgB}_{17,4}$ und LiB_{10} durchgeführt. In diesen Verbindungen wurden 15 unabhängige Boratom-Positionen und vier Metallatom-Positionen (A1, D, E, F2) gefunden. Die Metallatom-Positionen sowie zwei Boratom-Positionen (B11, B15) sind nur teilweise besetzt. Da Natriumatome mehr Platz als Magnesiumatome benötigen, wurden zunächst die Abstände der Metallatome zu den nächstliegenden Boratomen in den zwei bekannten Phasen Na_2B_{29} und Na_3B_{20} betrachtet und mit den Abständen in $\text{MgB}_{17,4}$ verglichen. Hierbei fällt auf, dass die beiden Metallatompositionen A1 und F2 viel geringere Abstände zu den nächstliegenden Boratomen aufweisen als die kürzesten Na-B-Abstände. Daher wurden diese Positionen nicht besetzt. Die Rietveld-Verfeinerung wurde mit dem Programm GSAS^[167] durchgeführt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Abbildung 136 gezeigt und in Tabelle 45 zusammenfassend aufgeführt.

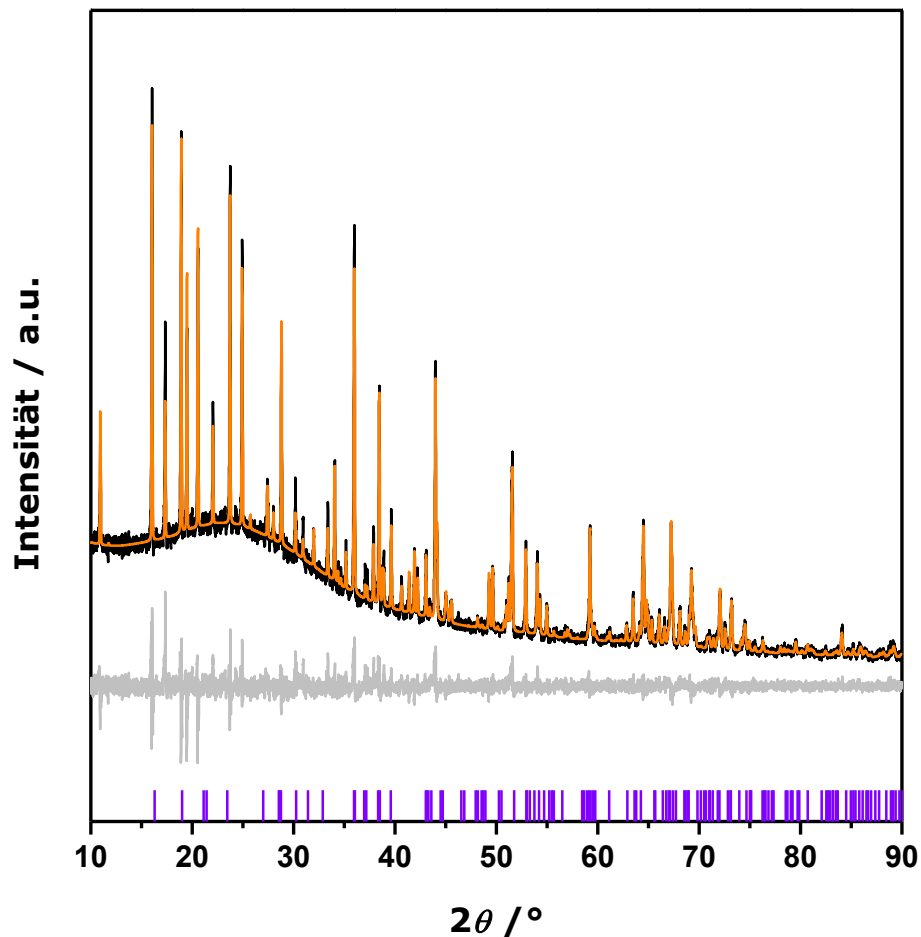


Abbildung 136: Röntgenpulverdiffraktogramm von NaB_{28} ; schwarz: gemessene, orange: berechnete und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von NaB_{28} .

Tabelle 45: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von NaB₂₈.

Summenformel	NaB _{28,07} (Na _{10,89} B _{305,64})
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / Å ³	2523,37(8)
Gitterparameter / Å	$a = 10,9965(2)$ $c = 24,0957(4)$
Dichte / g·cm ⁻³	2,3386
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,0734(4)
Ordnung der Untergrundsfunktion	31
Anzahl verfeinerter Parameter	40
R_{exp}	4,99
R_{wp}	6,04
R_{p}	4,48
GOF	1,21

Die resultierende Kristallstruktur von NaB₂₈ ist in Abbildung 137 gezeigt. Abbildung 138 stellt die Koordination der beiden Natriumatome auf den Positionen D und E detaillierter dar. In Tabelle 46 sind die Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von NaB₂₈ aufgeführt. Das Boratomgerüst ist identisch mit jenem von MgB_{17,4}, wohingegen die Metallatom-Positionen den entscheidenden Unterschied zwischen den Strukturen ausmachen. In NaB₂₈ sind nur die zwei Metallatom-Positionen D (Na17) zu 30 % und E (Na16) zu 95 % besetzt. Daher resultiert die Summenformel von NaB₂₈ aus der Zusammensetzung der Elementarzelle Na_{10,89}B_{305,64}. In Tabelle 47 sind die kürzesten Abstände zwischen Natrium- und Boratomen in NaB₂₈ im Vergleich mit den Abständen in den beiden anderen Natriumboriden aufgeführt. Hierbei fällt auf, dass die kürzesten Abstände bei ca. 2,4 Å liegen und der Wert vergleichbar ist mit dem geringsten Abstand in Na₂B₂₉. Einzig der Abstand zwischen Na17 und B11 mit 2,04 Å ist viel zu niedrig. Allerdings liegt die addierte Besetzung beider Atom-Positionen unter einem Wert von eins, wonach statistisch gesehen entweder die Boratom-Position oder die Natriumatom-Position besetzt sein kann und nicht beide gleichzeitig.

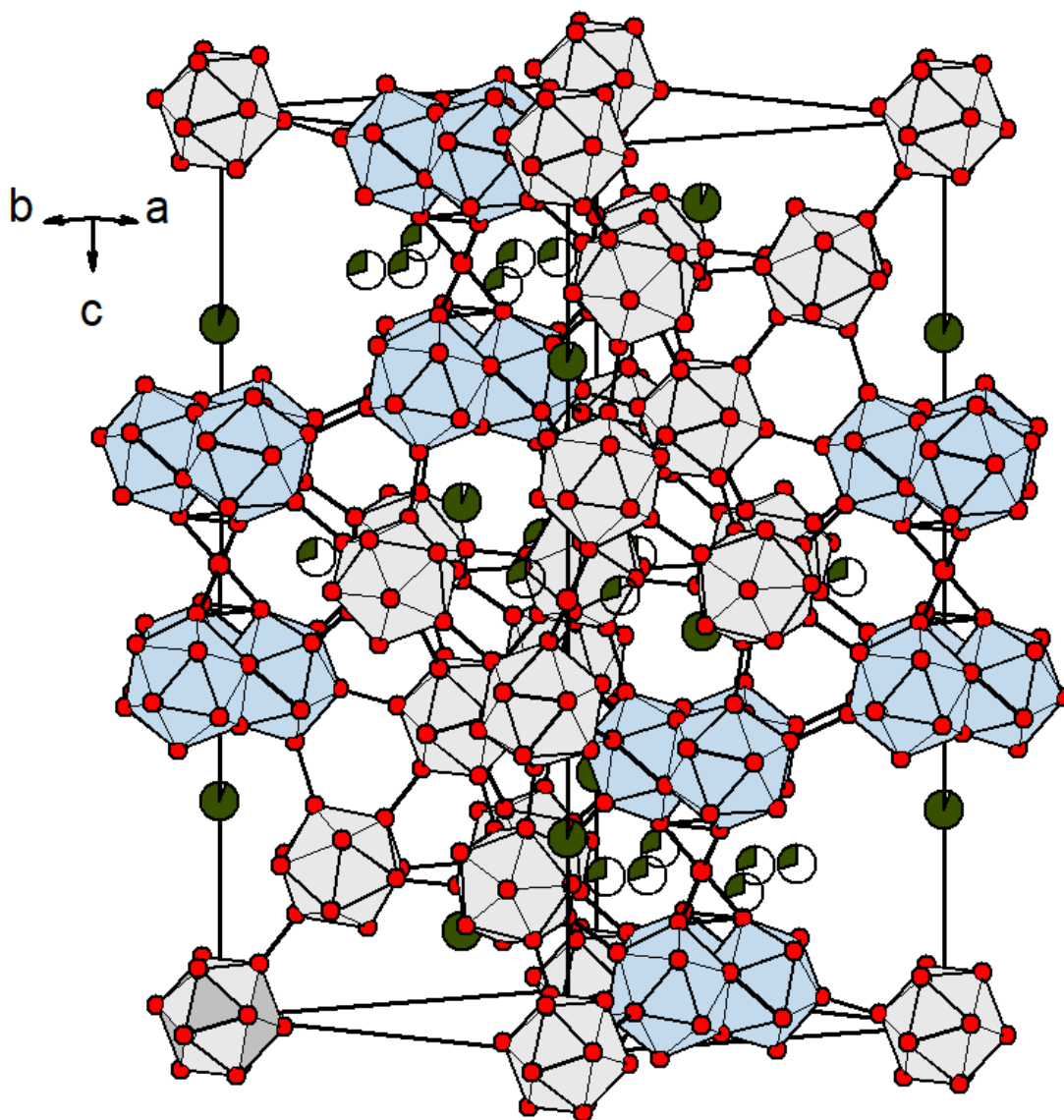


Abbildung 137: Kristallstruktur von NaB₂₈ mit eingezeichneter Elementarzelle. Rot: Bor- und grün: Natriumatome.

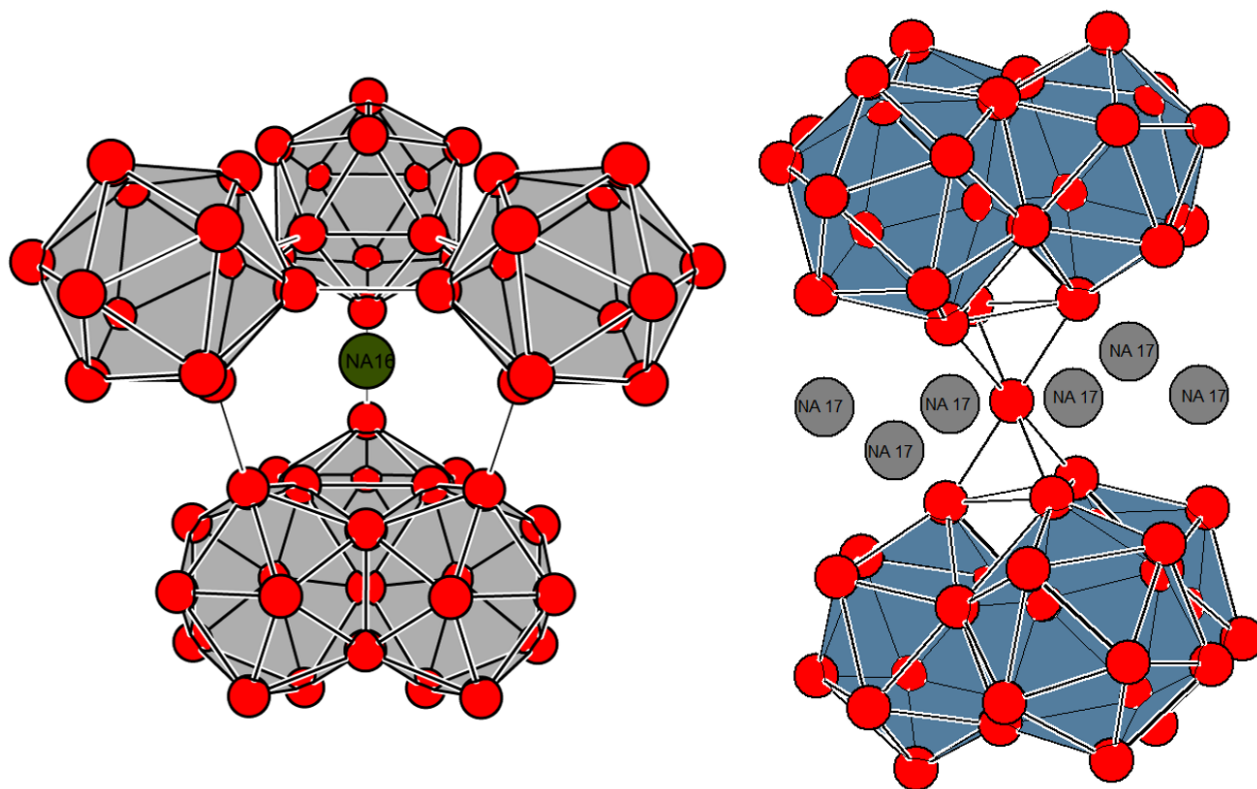


Abbildung 138: Darstellung der zwei unterschiedlichen Natriumatom-Positionen mit Koordinationssphären in NaB₂₈.

Tabelle 46: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von NaB₂₈.

Atom	Lage	x/a	x/b	x/c	U_{iso}	Besetzung
B1	3b	0	0	0,5	0,03112	1
B2	6c	0	0	0,3885(6)	0,03112	1
B3	18h	0,0538(3)	0,9462(3)	0,9415(2)	0,03112	1
B4	18h	0,0875(3)	0,9125(3)	0,0110(3)	0,03112	1
B5	18h	0,1063(4)	0,8937(4)	0,8870(3)	0,03112	1
B6	18h	0,1684(4)	0,8316(4)	0,0285(3)	0,03112	1
B7	18h	0,1301(4)	0,8699(4)	0,7669(3)	0,03112	1
B8	18h	0,1037(4)	0,8963(4)	0,6955(3)	0,03112	1
B9	18h	0,0608(3)	0,9391(3)	0,3278(3)	0,03112	1
B10	18h	0,0886(4)	0,9114(4)	0,3974(3)	0,03112	1
B11	18h	0,0567(5)	0,9433(5)	0,5516(4)	0,03112	0,64
B12	36i	0,1736(4)	0,1713(4)	0,1736(2)	0,03112	1
B13	36i	0,3184(6)	0,2947(5)	0,1275(2)	0,03112	1
B14	36i	0,2617(6)	0,2194(6)	0,4195(2)	0,03112	1
B15	36i	0,2334(5)	0,2519(5)	0,3479(2)	0,03112	0,92
Na16	6c	0	0	0,2366(2)	0,0285	0,942
Na17	18h	0,2013(4)	0,7987(4)	0,1754(4)	0,025	0,292

Tabelle 47: Kürzeste Abstände zwischen Na- und B-Atomen in den verschiedenen Natriumboriden.

NaB₂₈		Na₂B₂₉		Na₃B₂₀	
Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
Na16-B12 (6x)	2,429(6)	Na1-B14 (2x)	2,57(2)	Na1-B2 (4x)	2,972(3)
Na16-B17 (3x)	2,480(4)	Na1-B8 (2x)	2,61(2)	Na1-B3 (8x)	2,987(4)
Na16-B19 (3x)	2,485(8)	Na1-B5 (2x)	2,64(3)	Na2-B2 (2x)	2,688(4)
Na17-B11	2,04(2)	Na1-B6 (2x)	2,68(2)	Na2-B3 (4x)	2,809(5)
Na17-B14 (2x)	2,36(2)	Na1-B10 (2x)	2,83(3)	Na2-B5 (4x)	2,875(5)
Na17-B12 (2x)	2,406(7)	Na1-B4 (2x)	2,84(3)	Na2-B6 (2x)	2,892(7)
Na17-B10	2,41(2)	Na1-B3 (2x)	2,88(2)	Na2-B4 (4x)	2,904(4)
Na17-B11 (2x)	2,417(8)	Na1-B9 (2x)	2,88(2)		
Na17-B13 (4x)	2,437(1)	Na2-B13 (2x)	2,44(2)		
Na17-B14 (2x)	2,44(1)	Na2-B3 (2x)	2,73(2)		
		Na2-B7 (2x)	2,732(2)		
		Na2-B4 (2x)	2,76(2)		
		Na2-B11 (2x)	2,77(3)		
		Na2-B5 (2x)	2,83(2)		
		Na2-B12 (2x)	2,84(2)		
		Na2-B6 (2x)	2,89(3)		

Es war außerdem möglich, kompakte Proben von NaB₂₈ reproduzierbar herzustellen. Abbildung 139 zeigt die Ergebnisse einer Le-Bail-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms eines Presslings von NaB₂₈. In Tabelle 48 sind zusätzlich die Ergebnisse (Gitterparameter und Gütewerte) dieser Anpassung zusammenfassend aufgeführt.

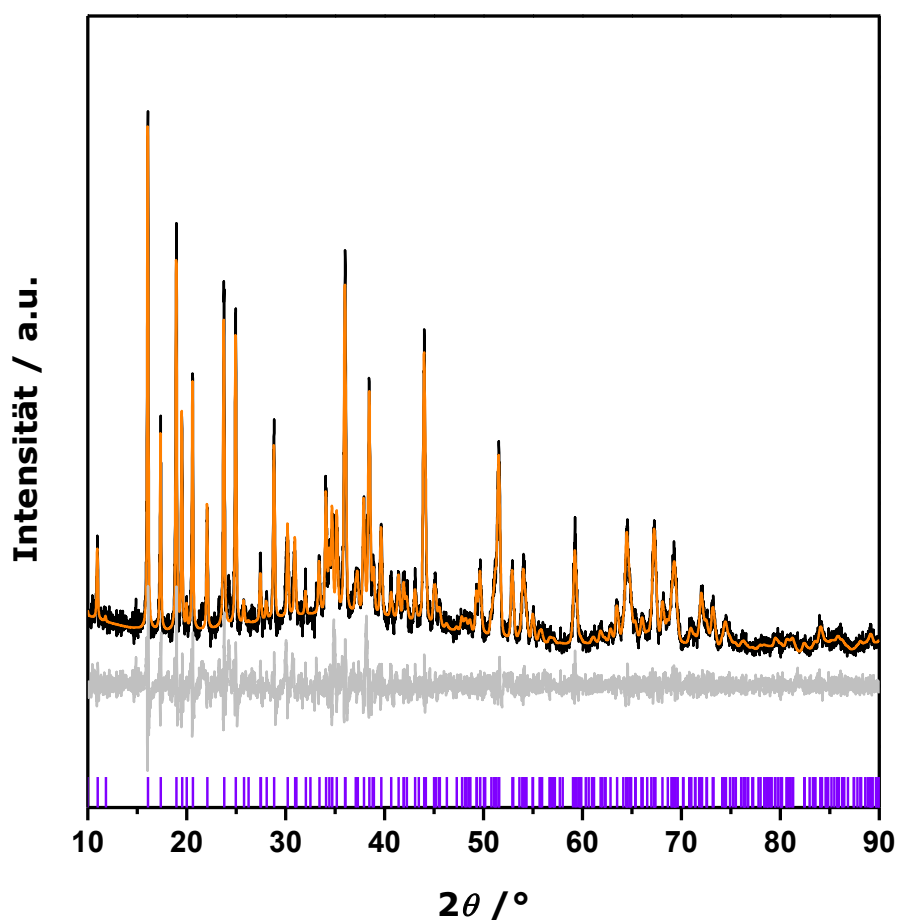


Abbildung 139: Röntgenpulverdiffraktogramm des Presslings von NaB_{28} nach Le-Bail-Anpassung; schwarz: gemessene, orange: berechnete und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von NaB_{28} .

Tabelle 48: Gitterparameter und Ergebnisse der Le-Bail-Anpassung von NaB_{28} (ARCB9).

Probe	$\text{NaB}_{28,07}$ (ARCB9)	$\text{NaB}_{28,07}$ (Pulver)
Kristallsystem	rhomboedrisch	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle / \AA^3	2530,8(3)	2523,37(8)
Gitterparameter / \AA	$a = 11,0057(4)$ $c = 24,127(2)$	$a = 10,9965(2)$ $c = 24,0957(4)$
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-	-0,0734(4)
Probenverschiebung / mm	0,055(2)	-
Ordnung der Untergrundsfunktion	10	31
Anzahl verfeinerter Parameter	20	40
R_{exp}	9,00	4,99
R_{wp}	11,22	6,04
R_{p}	8,42	4,48
GOF	1,25	1,21

3.6.4 Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung von Na_3B_{20}

Unter Verwendung von amorphem Bor war es möglich, Na_3B_{20} nahezu phasenrein und reproduzierbar als polykristallines Pulver zu synthetisieren. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Produkte analysiert. Eine Rietveld-Anpassung von Na_3B_{20} ist in Abbildung 140 gezeigt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 49 zusammengefasst.

Außerdem konnten Presslinge mit Na_3B_{20} als Hauptphase hergestellt werden. Allerdings traten bei der Synthese von kompakten Proben von Na_3B_{20} in den Presslingen entweder NaB_{28} - oder Na_2B_{29} -Verunreinigungen auf. Trotz Optimierung der Synthesetemperatur und Haltezeit konnte Na_3B_{20} nicht phasenrein als kompakte Probe hergestellt werden. Abbildung 141 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme zweier Presslinge von Na_3B_{20} im Vergleich mit den Literaturdaten von Na_3B_{20} und Na_2B_{29} sowie den theoretischen Reflexlagen von NaB_{28} .

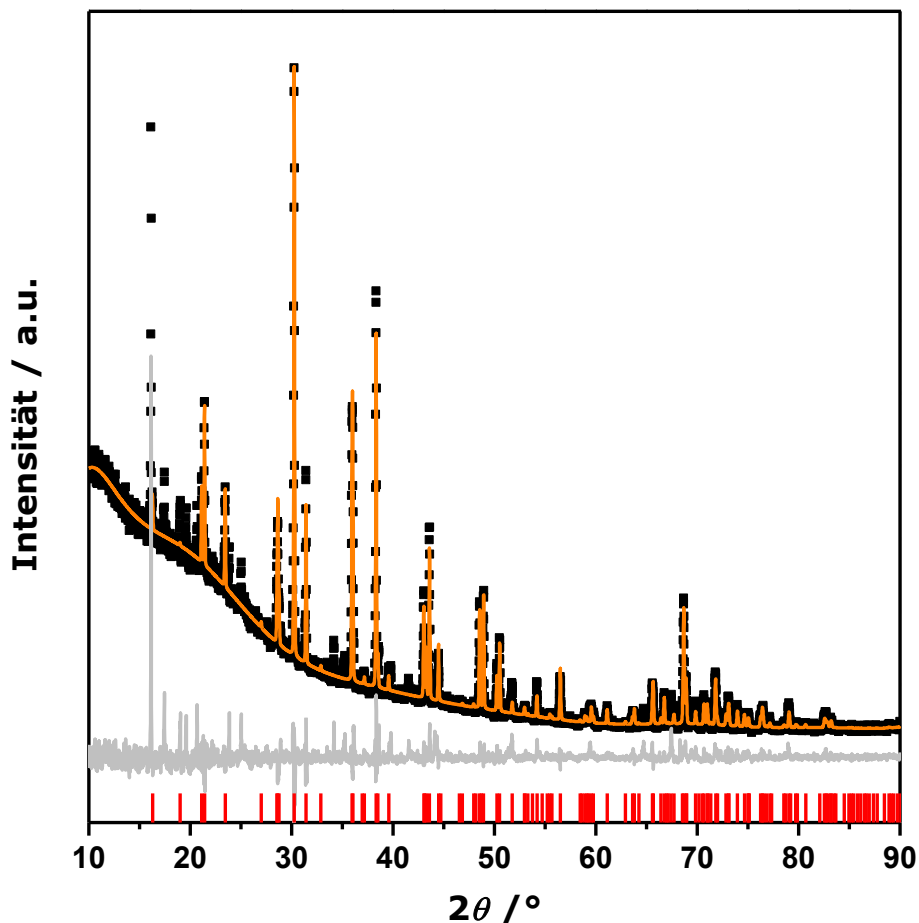


Abbildung 140: Röntgenpulverdiffraktogramm von Na_3B_{20} ; schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[161] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von Na_3B_{20} .

Tabelle 49: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Na₃B₂₀.

Summenformel	Na ₃ B ₂₀	Na ₃ B ₂₀ (Lit.) ^[161]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmmm</i>	<i>Cmmm</i>
Volumen der Elementarzelle / Å ³	441,00(3)	442,35
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 18,6828(6) <i>b</i> = 5,6900(2) <i>c</i> = 3,7296(1)	<i>a</i> = 18,6944(9) <i>b</i> = 5,7009(2) <i>c</i> = 4,1506(1)
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,0021(9)	
Ordnung der Untergrundsfunktion	16	
Anzahl verfeinerter Parameter	26	
<i>R</i> _{exp}	2,88	
<i>R</i> _{wp}	7,11	
<i>R</i> _p	4,43	
<i>GOF</i>	2,47	

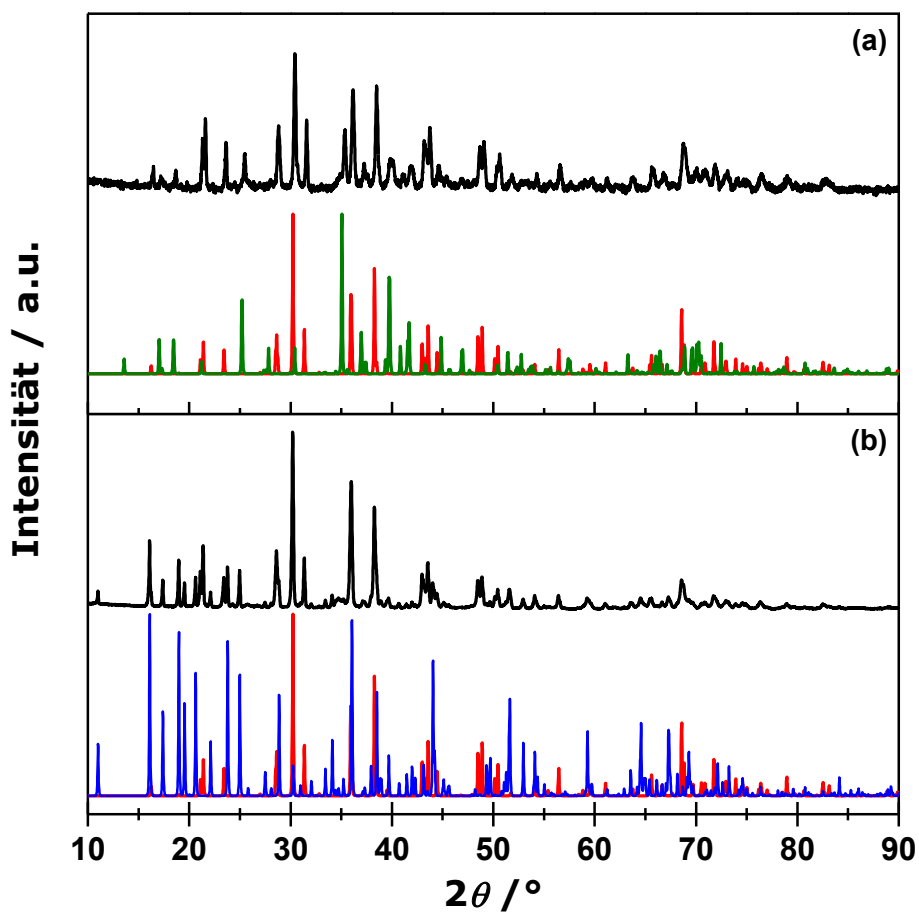


Abbildung 141: Röntgenpulverdiffraktogramme zweier Presslinge von Na₃B₂₀ (oben: ARCB11; unten: ARCB29) im Vergleich mit den Literaturdaten von Na₃B₂₀^[161] (rot), Na₂B₂₉^[163] (grün) und den theoretischen Reflexlagen von NaB₂₈ (blau).

3.6.5 Röntgenpulverdiffraktometrische Charakterisierung von Na_2B_{29}

Na_2B_{29} konnte als polykristallines Pulver sowie in Form kompakter Proben reproduzierbar synthetisiert werden. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die erhaltenen Produkte analysiert. Eine Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms von pulverförmigem Na_2B_{29} ist in Abbildung 142 sowie zwei Rietveld-Anpassungen der Röntgenpulverdiffraktogramme von Na_2B_{29} in Form von Presslingen sind in Abbildung 143 gezeigt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 50 zusammengefasst.

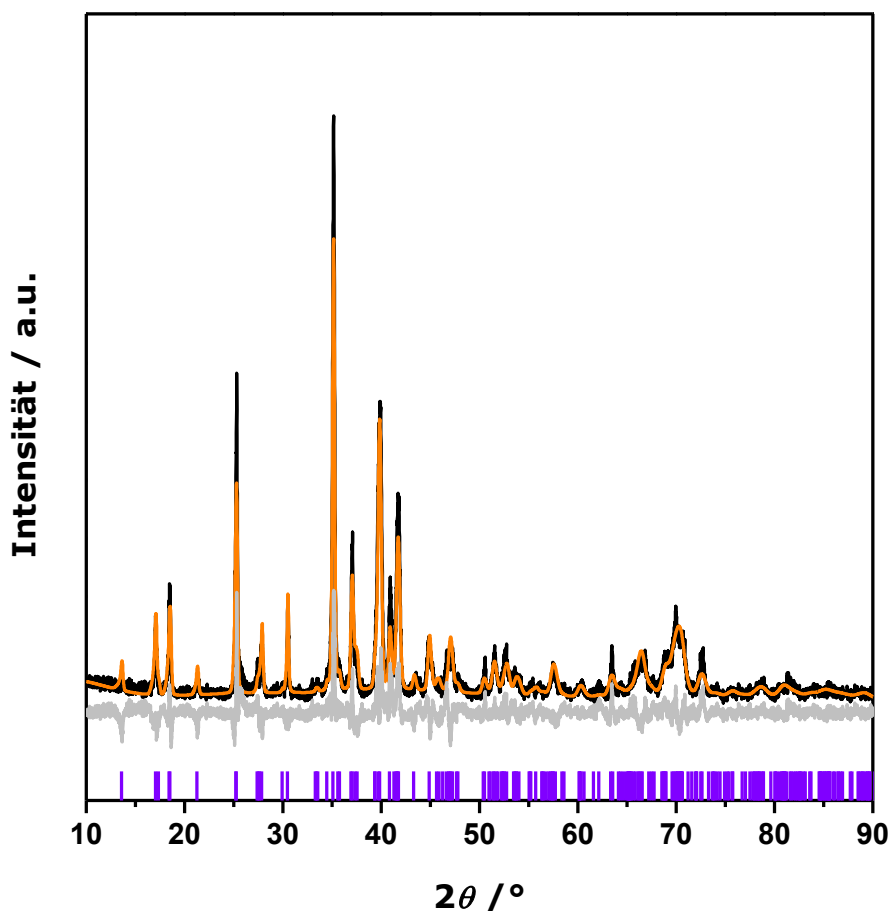


Abbildung 142: Röntgenpulverdiffraktogramm von Na_2B_{29} ; schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[163] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von Na_2B_{29} .

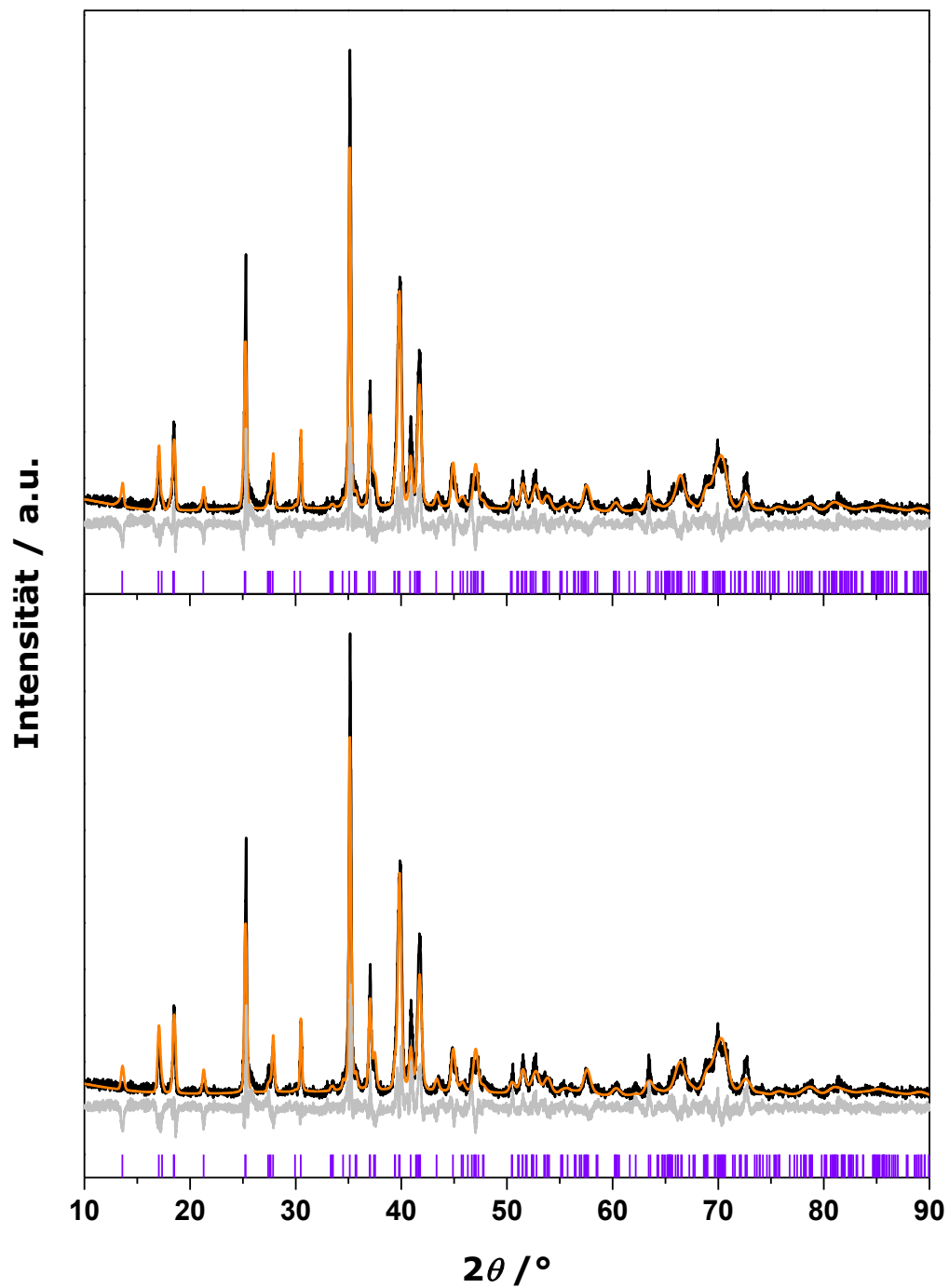


Abbildung 143: Röntgenpulverdiffraktogramme der Presslinge von Na_2B_{29} (oben: ARCB20 und unten: ARCB30); schwarz: gemessene, orange: berechnetes Diffraktogramm basierend auf den literaturbekannten Strukturmodell^[163] und grau: Differenzkurve. Die senkrechten, violetten Markierungen zeigen die theoretischen Reflexlagen von Na_2B_{29} .

Tabelle 50: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von Na₂B₂₉.

Probe	ARCB22	ARCB20	ARCB30	Na ₂ B ₂₉ (Lit.) ^[163]
Form	Pulver	Pressling	Pressling	Einkristall
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 1 <i>m</i> 1	<i>I</i> 1 <i>m</i> 1	<i>I</i> 1 <i>m</i> 1	<i>I</i> 1 <i>m</i> 1
Volumen der Elementarzelle / Å ³	502,82(5)	509,74(9)	508,5(1)	510,79
Gitterparameter / Å	<i>a</i> = 5,8538(3) <i>b</i> = 10,3063(6) <i>c</i> = 8,3343(6)	<i>a</i> = 5,8678(7) <i>b</i> = 10,404(2) <i>c</i> = 8,3498(9)	<i>a</i> = 5,8623(7) <i>b</i> = 10,395(2) <i>c</i> = 8,3442(9)	<i>a</i> = 5,874(1) <i>b</i> = 10,403(1) <i>c</i> = 8,359(2)
Nullpunktverschiebung / °2θ	-0,076(2)	-	-	-
Probenverschiebung / mm	-	-0,188(8)	-0,003(2)	-
Ordnung der Untergrundsfunktion	20	14	5	-
Anzahl verfeinerter Parameter	27	26	15	-
<i>R</i> _{exp}	3,19	12,89	12,90	-
<i>R</i> _{wp}	7,77	19,22	19,88	-
<i>R</i> _p	4,59	15,19	15,60	-
<i>GOF</i>	2,43	1,49	1,54	-

3.6.6 Thermische Stabilität der Natriumboride

Aufgrund des Problems des Natriumverlustes beim Verdichten der Natriumboride erfolgten thermische Analysen für die drei Natriumboride. Es wurden DTA/TG-Messungen unter Argon durchgeführt, die Aufschluss über die thermische Stabilität der Phasen und Phasenbeziehungen geben sollten. Die Messung von Na₃B₂₀ ist in Abbildung 144 und die Messung von NaB₂₈ ist in Abbildung 145 gezeigt. Die Messung von Na₃B₂₀ zeigt, beginnend bei 713 °C, einen Masseverlust von ca. 7,5 %, der auf der Umwandlung von Na₃B₂₀ in Na₂B₂₉ beruht. Diese Umwandlung kann mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie an dem Rückstand der Messung bestätigt werden, wodurch die Ergebnisse von Naslain et al.^[162] verifiziert wurden.

Die Messung von NaB₂₈ zeigt, beginnend bei etwa 650 °C, einen Masseverlust von ca. 6,2 %. Dieser Massenverlust kann mit der Umwandlung von NaB₂₈ zu reinem β-Bor erklärt werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands der Messung zeigte dementsprechend das Reflexmuster von β-Bor.

Die Messung von Na₂B₂₉ zeigte keinen Massenverlust bis zu 1000 °C, wonach die Hochtemperatur-Stabilität von Na₂B₂₉ gewährleistet ist.

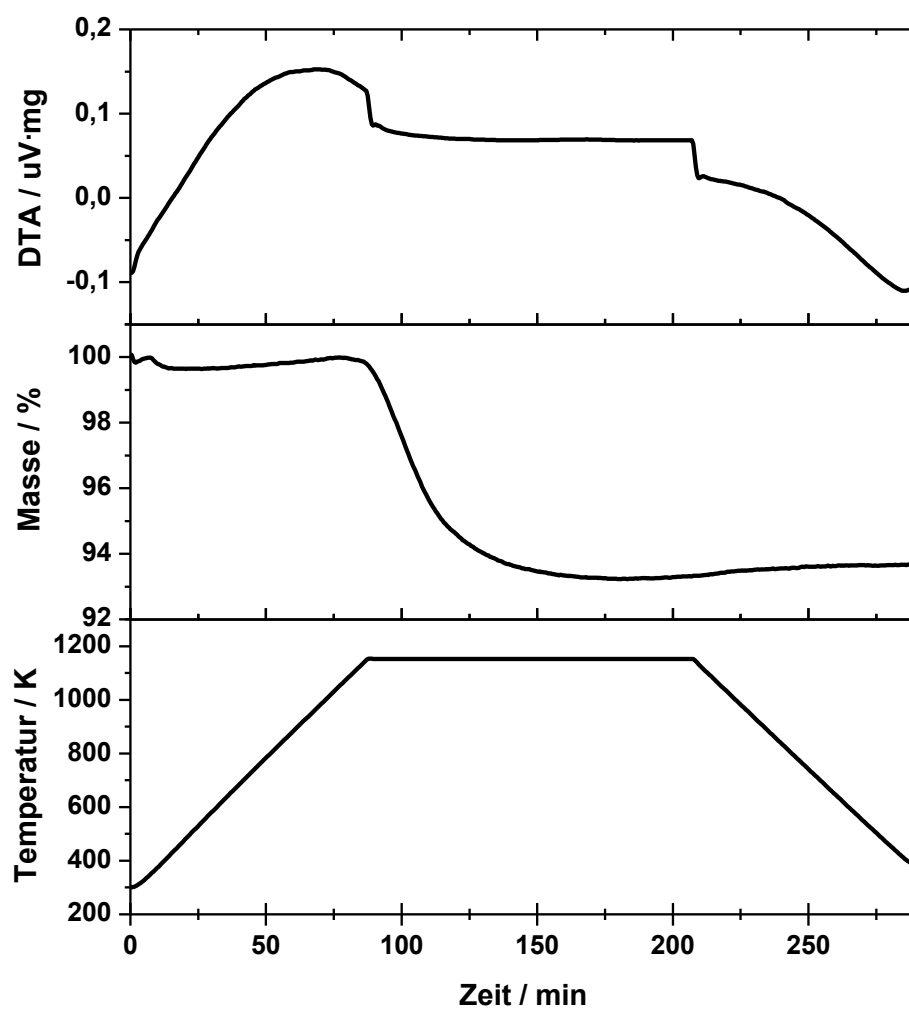


Abbildung 144: DTA/TG-Messkurven von Na_3B_{20} .

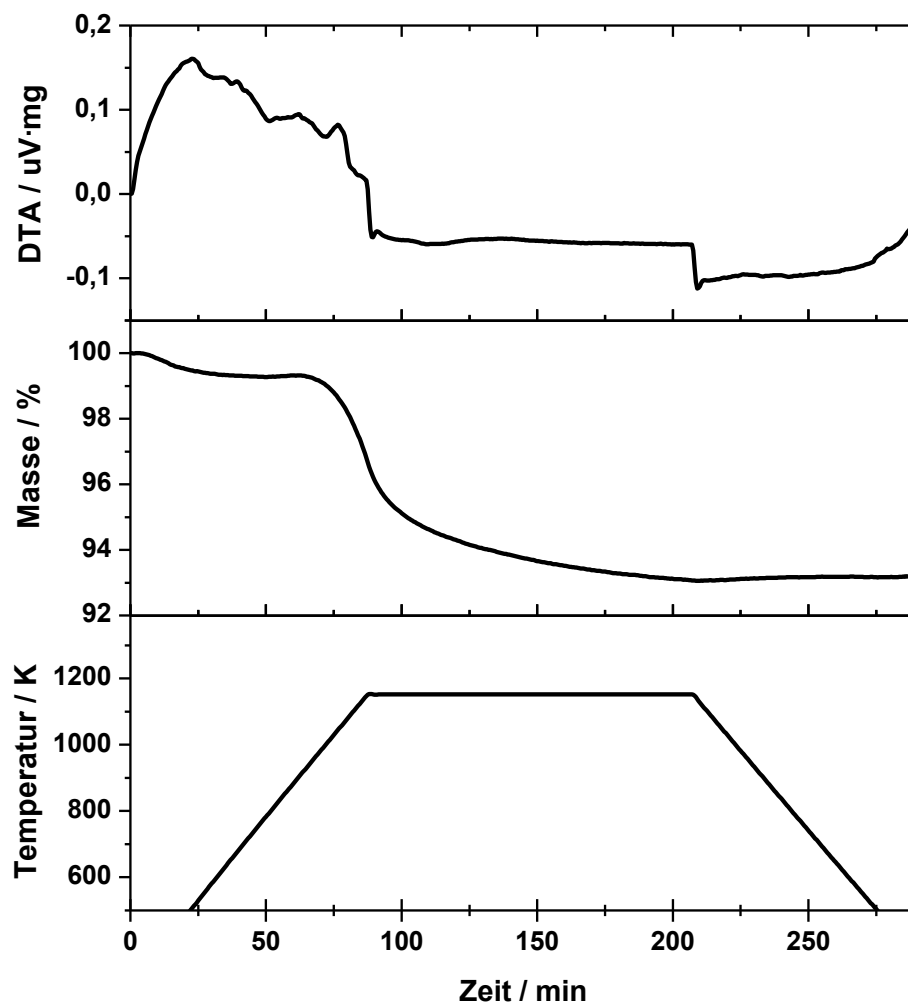


Abbildung 145: DTA/TG-Messkurven von NaB_{28} .

3.6.7 Thermoelektrische Charakterisierung der Na-B-Presslinge

Die Bestimmung der thermoelektrischen Güte der Natriumboride erfolgte durch temperaturabhängige Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften an den kompakten Proben. Hierzu sollten simultan die elektrischen Widerstände und Seebeck-Koeffizienten von Na_3B_{20} und NaB_{28} bis 600 °C und von Na_2B_{29} bis 1000 °C gemessen werden. Aufgrund der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten von Na_3B_{20} und NaB_{28} bis 500 °C war es allerdings nicht möglich diese Proben im LSR-3-Messstand zu untersuchen. Daher konnten die elektrischen Leitfähigkeiten von Na_2B_{29} nur oberhalb 500 °C gemessen werden. Nach der Messung wurde der Pressling röntgendiffraktometrisch untersucht und die Phasenstabilität bestätigt. Anschließend wurden die Wärmediffusivitäten mithilfe der Laserflash-Methode temperaturabhängig gemessen. Nach dieser Messung wurde der Pressling zerbrochen und Teile des Presslings zur Dichtebestimmung mittels

Pyknometer sowie zur temperaturabhängigen Messung der Wärmekapazitäten mittels DSC verwendet. Abbildung 146 zeigt am Beispiel der Probe ARCB20 die temperaturabhängigen Verläufe der gemessenen Wärmediffusivitäten und Wärmekapazitäten sowie der berechneten Wärmeleitfähigkeiten. Hierbei wurde für die Probe ARCB20 eine Dichte von $2,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und für die Probe ARCB30 eine Dichte von $2,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bestimmt, die beide im Bereich der kristallographischen Dichte von Na_2B_{29} ($2,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) liegen. Die Abweichungen können durch Verunreinigungen und Messungenauigkeiten erklärt werden. Schließlich wurde die thermoelektrische Güte von Na_2B_{29} für zwei Proben (ARCB20 und ARCB30) aus den zuvor bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften berechnet. Diese ist zusammen mit den thermoelektrischen Eigenschaften in Abbildung 147 im Vergleich zu β -Bor graphisch gezeigt. Na_2B_{29} weist mit der Temperatur steigende elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von $10^2 - 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ auf und zeigt somit halbleitendes Verhalten im Bereich zwischen typischen Isolatoren und Halbleitern. Dementsprechend liegen die gemessenen positiven Seebeck-Koeffizienten bei relativ hohen Werten im Bereich von $250 - 400 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ und identifizieren Na_2B_{29} als *p*-Typ-Halbleiter. Aus den der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeiten resultieren niedrige thermoelektrische Gütewerte für Na_2B_{29} mit *ZT*-Werten von 0,03 bei 1000°C . Der *ZT*-Wert von Na_2B_{29} liegt ca. zwei Dimensionen über jenen von β -Bor.

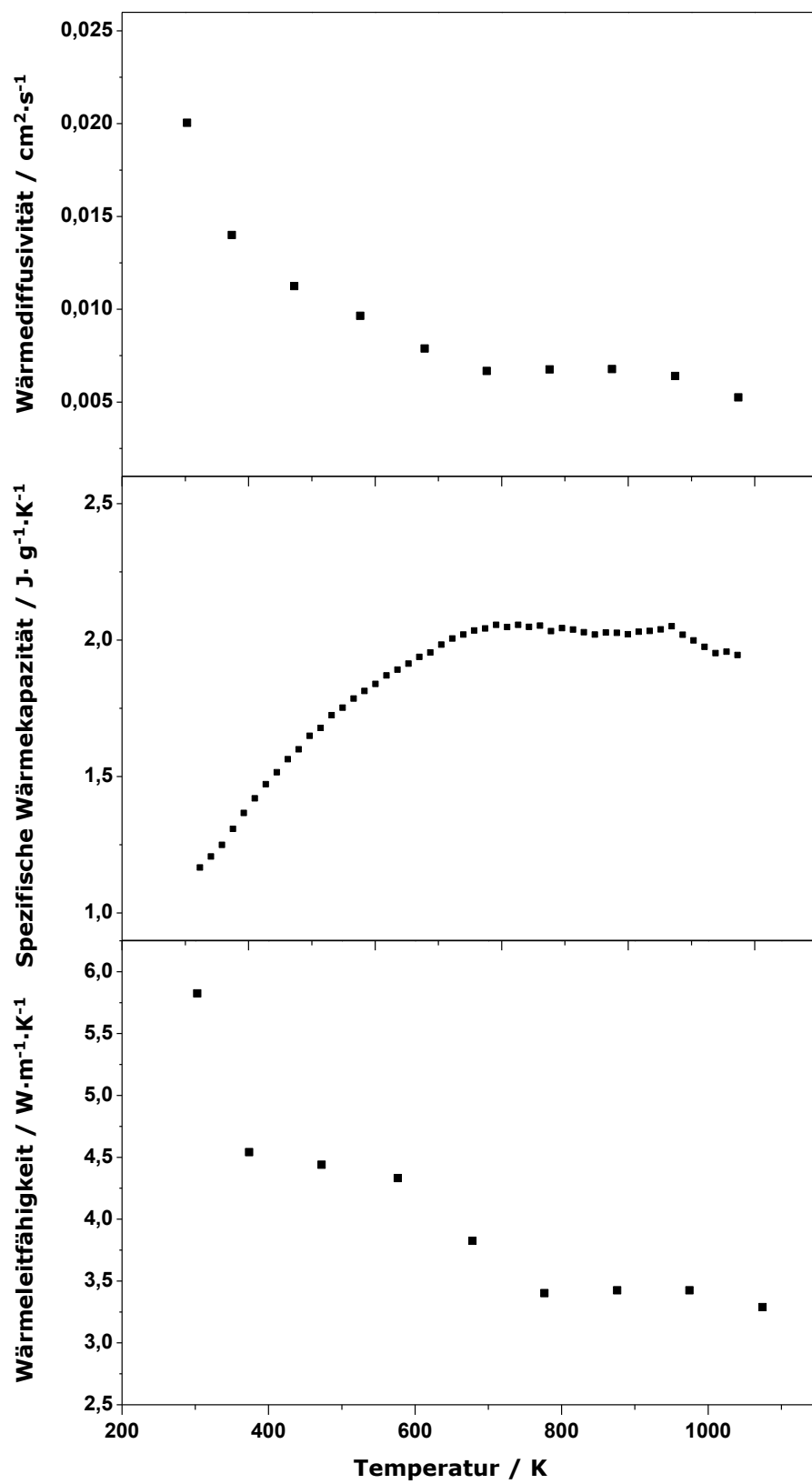


Abbildung 146: Wärmediffusivitäten (oben) und spezifische Wärmekapazitäten (Mitte) sowie berechnete Wärmeleitfähigkeiten (unten) von Na_2B_{29} (ARCB20).

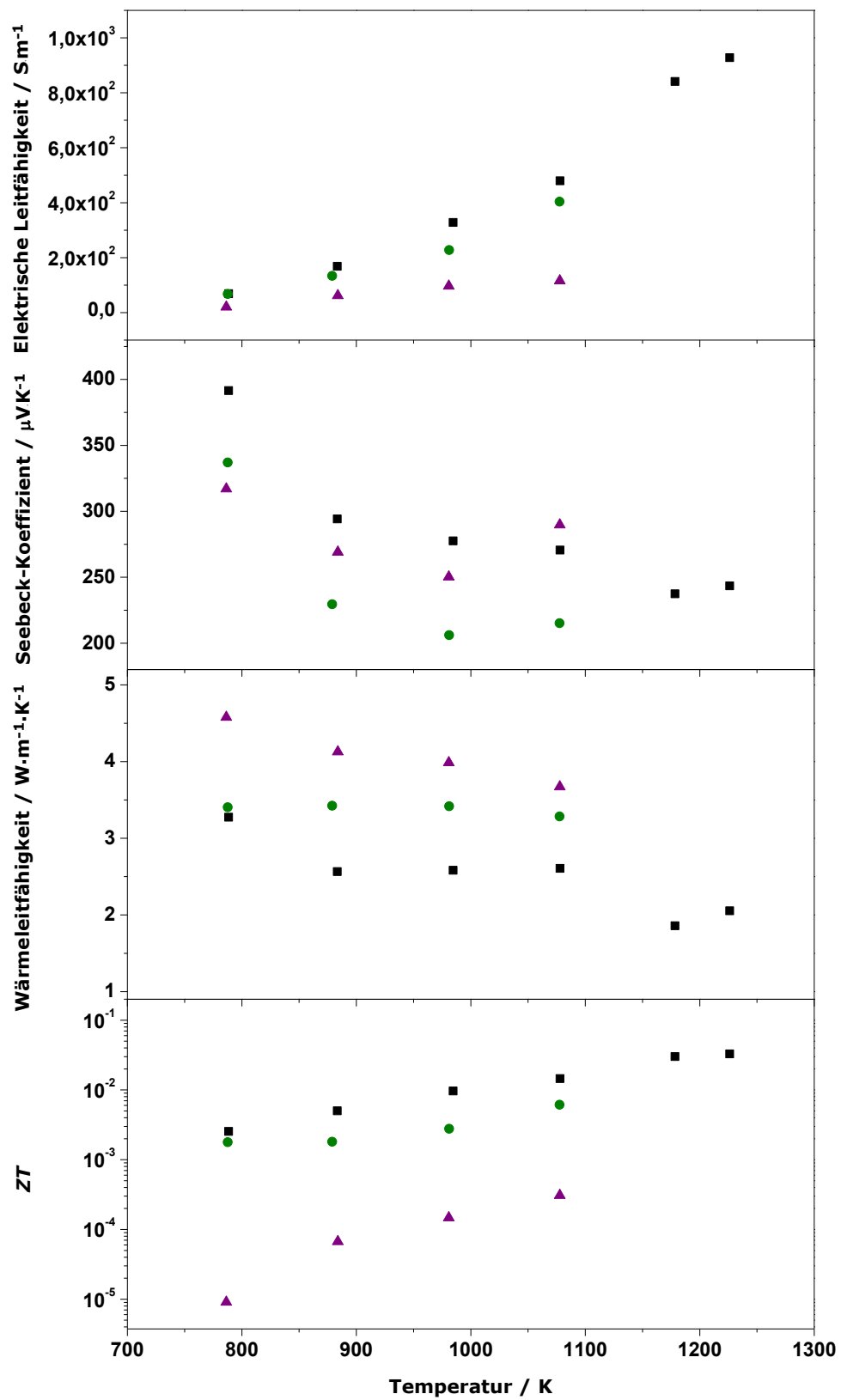


Abbildung 147: Thermoelektrische Eigenschaften und die berechnete thermoelektrische Güte von Na₂B₂₉; Schwarze Quadrate: ARCB20 und grüne Punkte: ARCB30 im Vergleich mit β -Bor (violette Dreiecke).

3.6.8 Schlussfolgerungen

Im System der Natriumboride konnte mit NaB_{28} eine neue Phase, die den Einlagerungsverbindungen von β -Bor zugeordnet werden kann, gefunden werden. Diese konnte reproduzierbar über verschiedene Verfahren synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ im rhomboedrischen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 10,9965(2) \text{ \AA}$ und $c = 24,0957(4) \text{ \AA}$.

Weiterhin konnten alle bekannten Phasen im System der Natriumboride NaB_{28} , Na_2B_{29} und Na_3B_{20} erfolgreich mithilfe einer alternativen Syntheseroute als kompakte Proben hergestellt werden. Thermische Analysen an den Natriumboriden zeigten, dass nur Na_2B_{29} hochtemperaturstabil ist. Na_3B_{20} wandelt sich durch Natriumverlust in Na_2B_{29} um und NaB_{28} wandelt sich durch Natriumverlust in β -Bor um.

Na_2B_{29} konnte im Temperaturbereich von $500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ thermoelektrisch charakterisiert werden. Die resultierende thermoelektrische Güte ist aufgrund der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten sehr gering und liegt bei einem ZT -Wert von 0,03 bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten diverse Metallboride und Metallboridcarbide synthetisiert, verdichtet und röntgendiffraktometrisch sowie thermoelektrisch charakterisiert werden. Zusätzlich wurden von ausgewählten Proben die magnetischen Eigenschaften in Bezug auf Supraleitfähigkeit bestimmt.

Im System der Calciumboridcarbide wurden die Verbindungen CaB_2C_2 , CaB_2C_4 und CaB_2C_6 untersucht. Erstmals konnte CaB_2C_6 phasenrein hergestellt werden. Mithilfe einer Rietveld-Verfeinerung wurde ein Besetzungsfaktor für die Calcium-Atomposition von 0,75 im Gegensatz zum in der Literatur beschriebenen Wert von 0,23 gefunden. Hieraus ergibt sich formal eine Summenformel von $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{C}_6$. Die drei Calciumboridcarbide konnten erfolgreich in der SPS-Anlage unter Phasenerhalt verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert werden. CaB_2C_2 stellt im Bezug auf Thermoelektrik das interessanteste Calciumboridcarbide dar. Es weist einen ZT -Wert von ca. 0,25 bei 1000 °C auf, wobei der maximale ZT -Wert noch nicht erreicht wurde. Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazitäten mit der Temperatur zeigte eine Phasenumwandlung bei ca. 470 °C. Diese Phasenumwandlung konnte mit Hilfe von Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Die neue Hochtemperatur-Phase von CaB_2C_2 weist statistisch verteilte B- und C-Atome innerhalb der B-/C-Schichten auf und kristallisiert in der Raumgruppe $P4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 3,7843 \text{ \AA}$ und $c = 3,7375 \text{ \AA}$.

Im System der Magnesiumboridcarbide konnte mit $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ eine neue Phase gefunden werden, die reproduzierbar synthetisiert sowie röntgendiffraktometrisch charakterisiert wurde. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ im hexagonalen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 4,6868(9) \text{ \AA}$ und $c = 7,4392(2) \text{ \AA}$. Die beiden Phasen MgB_2C_2 und $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ wurden erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Beide Phasen weisen niedrige elektrische Leitfähigkeiten und halbleitendes Verhalten auf. Mit einem ZT -Wert unter 0,1 bei 1000 °C ist die thermoelektrische Güte von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$ sehr gering. Weitaus interessanter sind die magnetischen Eigenschaften von $\text{Mg}_{0,65}\text{B}_2\text{C}_2$. Bei temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung in einem Magnetfeld von 20 Oe konnte bei 9 K ein magnetischer Übergang beobachtet werden, der auf supraleitende Eigenschaften hindeutet.

Im System der Scandiumboridcarbide konnten die beiden Phasen Sc_2BC_2 und ScB_2C_2 reproduzierbar synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Die beiden Phasen wurden erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeiten und des metallischen Charakters beider Phasen resultiert

eine sehr geringe thermoelektrische Güte. Die magnetischen Eigenschaften von Sc_2BC_2 und ScB_2C_2 wurden mit Hilfe von feldabhängigen und temperaturabhängigen Messungen der Magnetisierung bestimmt. Beide Phasen zeigen paramagnetisches Verhalten. In unter einem Magnetfeld von 20 Oe konnte bei ca. 7 K ein magnetischer Übergang beobachtet werden, der bei Sc_2BC_2 stark ausgeprägt war und auf supraleitende Eigenschaften der Phase hindeutet. In der Probe von ScB_2C_2 wird er aufgrund der geringen Intensität vermutlich durch Verunreinigungen in der Probe verursacht.

Im System der Scandiumboride wurden diverse Phasen untersucht. Die feste Lösung von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ $1 \geq x \geq 0,7$ konnte phasenrein synthetisiert sowie röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Es wurde Vegard'sches Verhalten der Gitterparameter a und c gefunden. Die thermoelektrische Güte der festen Lösung ist vernachlässigbar aufgrund des metallischen Verhaltens. Die Dotierung mit Wolfram verringert die Güte von ScB_2 um zwei Dimensionen. Die magnetischen Messungen von drei Proben von $\text{Sc}_x\text{W}_{1-x}\text{B}_2$ mit $x = 1; 0,85; 0,725$ ergaben für alle Proben paramagnetisches Verhalten ohne magnetische Übergänge.

Scandiumdodecaborid konnte phasenrein synthetisiert sowie röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. ScB_{12} wurde erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Die thermoelektrische Güte ist aufgrund des metallischen Verhaltens sehr gering. Die temperaturabhängigen Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften zeigen eine Phasenumwandlung, bei der die tetragonale Modifikation in eine kubische umgewandelt wird, wobei das keinen großen Einfluss auf die thermoelektrische Güte hat. Die Einlagerungsverbindung von Sc in β -rhomboedrischem Bor konnte nahezu phasenrein synthetisiert sowie röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. ScB_{28} wurde erfolgreich mithilfe des SPS-Verfahrens verdichtet und thermoelektrisch charakterisiert. Die in der Literatur bestimmte thermoelektrische Güte (ZT -Wert von 0,5) von ScB_{28} konnte aufgrund einer viel niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit der beiden gemessenen Proben von ScB_{28} nicht bestätigt werden. Die resultierende thermoelektrische Güte der gemessenen Proben liegt im Bereich von typischen borreichen Verbindungen.

Im System der Natriumboride konnte mit NaB_{28} eine neue Phase, die den Einlagerungsverbindungen von β -Bor zugeordnet werden kann, gefunden werden. Diese konnte reproduzierbar durch verschiedene Verfahren synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ im rhomboedrischen Kristallsystem mit den Gitterparametern $a = 10,9965(2) \text{ \AA}$ und $c = 24,0957(4) \text{ \AA}$. Die drei Natriumboride NaB_{28} , Na_2B_{29} und Na_3B_{20} konnten erfolgreich mithilfe einer alternativen Syntheseroute als kompakte Proben hergestellt werden. Thermische Analysen der Natriumboride zeigten, dass nur Na_2B_{29} hochtemperaturstabil ist. Na_3B_{20}

wandelt sich durch Natriumverlust in Na_2B_{29} um und NaB_{28} wandelt sich durch Natriumverlust in β -Bor um. Na_2B_{29} konnte im Temperaturbereich von 500 – 1000 °C thermoelektrisch charakterisiert werden. Die resultierende thermoelektrische Güte ist aufgrund der extrem niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten sehr gering und liegt bei einem ZT -Wert von 0,03 bei 1000 °C.

5 Literaturverzeichnis

- [1] R. Schlögl, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 6550.
- [2] R. Schlögl, *Angewandte Chemie* **2015**, 127, 4512.
- [3] P. Adelhelm, *Angewandte Chemie* **2018**, 130, 6822.
- [4] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *MRS Bull.* **2006**, 31, 188.
- [5] K. Schierle-Arndt, W. Hermes, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, 47, 92.
- [6] L. Yang, Z.-G. Chen, M. S. Dargusch, J. Zou, *Advanced Energy Materials* **2018**, 8, 1701797.
- [7] M. Haras, T. Skotnicki, *Nano Energy* **2018**, 54, 461.
- [8] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin- Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2018**.
- [9] D. M. Rowe, *Applied Energy* **1991**, 40, 241.
- [10] T. C. Holgate, R. Bennett, T. Hammel, T. Caillat, S. Keyser, B. Sievers, *Journal of Electronic Materials* **2015**, 44, 1814.
- [11] H. Xi, L. Luo, G. Fraisse, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, 11, 923.
- [12] M. Telkes, *Journal of Applied Physics* **1954**, 25, 765.
- [13] D. Kraemer, B. Poudel, H.-P. Feng, J. C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X. Wang, D. Wang, A. Muto, K. McEnaney, M. Chiesa, Z. Ren, G. Chen, *Nature Materials* **2011**, 10, 532.
- [14] L. L. Baranowski, G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 9055.
- [15] M. E. Demir, I. Dincer, *Desalination* **2017**, 404, 59.
- [16] J. P. Carmo, L. M. Goncalves, J. H. Correia, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2010**, 57, 861.
- [17] D. Yang, H. Yin, *IEEE Transactions on Energy Conversion* **2011**, 26, 662.
- [18] M. L. Olsen, E. L. Warren, P. A. Parilla, E. S. Toberer, C. E. Kennedy, G. J. Snyder, S. A. Firdosy, B. Nesmith, A. Zakutayev, A. Goodrich, C. S. Turchi, J. Netter, M. H. Gray, P. F. Ndione, R. Tirawat, L. L. Baranowski, A. Gray, D. S. Ginley, *Energy Procedia* **2014**, 49, 1460.
- [19] K. P. Sibin, N. Selvakumar, A. Kumar, A. Dey, N. Sridhara, H. D. Shashikala, A. K. Sharma, H. C. Barshilia, *Solar Energy* **2017**, 141, 118.
- [20] G. Li, S. Shittu, T. M. O. Diallo, M. Yu, X. Zhao, J. Ji, *Energy* **2018**, 158, 41.
- [21] S. Mahmoudinezhad, P. A. Cotfas, D. T. Cotfas, A. Rezaia, L. A. Rosendah, *Energy Procedia* **2018**, 147, 624.
- [22] C. B. Vining, *Nature Materials* **2009**, 8, 83.
- [23] A. Shakouri, *Annual Review of Materials Research* **2011**, 41, 399.
- [24] J. He, T. M. Tritt, *Science* **2017**, 357, 9997.
- [25] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 8640.
- [26] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Advanced Engineering Materials* **2014**, 16, 830.
- [27] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, *Journal of Applied Physics* **2008**, 104, 033305.
- [28] R. Chaim, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 443, 25.
- [29] J. E. Garay, *Annual Review of Materials Research* **2010**, 40, 445.
- [30] S. Diouf, A. Molinari, *Powder Technology* **2012**, 221, 220.
- [31] International Center for Diffraction Data PDF-2, Newtown Square, PA 19073-3273 USA, **2019**.
- [32] *Programm WinXPOW V1.10*, Darmstadt, **2002**.
- [33] *Programm Topas 4.2*, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany **2009**.
- [34] ICSD Inorganic Crystal Structure Database, Karlsruhe, **2019**.

-
- [35] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2006**, 21, 67.
- [36] R. A. Young, *Introduction to the Rietveld method*, 5, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, **1993**.
- [37] TOPAS-Academic, *Technical Reference*, , **2016**.
- [38] A. Le Bail, *Powder Diffraction* **2005**, 20, 316.
- [39] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [40] S. Sarge, W. Hemminger, E. Gmelin, G. Höhne, H. Cammenga, W. Eysel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1997**, 49, 1125.
- [41] *Programm Proteus Thermal Analysis*,, **2016**.
- [42] M. Lepple, Dissertation, *Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien*, KIT Scientific Publishing, **2015**.
- [43] Deutsches Institut für Normung, **1994**.
- [44] L. J. v. d. Pauw, *Philips Technical Report* **1959**, 20, 220.
- [45] L. Clark III, R. Taylor, *Journal of Applied Physics* **1975**, 46, 714.
- [46] R. D. Cowan, *Journal of Applied Physics* **1963**, 34, 926.
- [47] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *Journal of Applied Physics* **1961**, 32, 1679.
- [48] NIST, *Pyroceram 9606*.
- [49] J. G. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Materials* **2008**, 7, 105.
- [50] M. G. Kanatzidis, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 648.
- [51] E. S. Toberer, A. F. May, J. G. Snyder, *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 624.
- [52] D. M. Rowe, G. Min, *Journal of Materials Science Letters* **1995**, 14, 617.
- [53] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Advanced Materials* **2007**, 19, 1043.
- [54] G. S. Nolas, G. A. Slack, S. B. Schujman, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 69 (Ed.: T. M. Tritt), Elsevier, **2001**, pp. 255.
- [55] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, J. R. Thompson, *Physical Review B* **1997**, 56, 15081.
- [56] C. Wood, *Reports on Progress in Physics* **1988**, 51, 459.
- [57] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 1873.
- [58] V. I. Matkovich, *Boron and refractory borides*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1977**.
- [59] M. Guersoy, S. Hempel, A. Reitz, K. Hofmann, B. Albert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, 640, 2714.
- [60] S. Maruyama, Y. Miyazaki, K. Hayashi, T. Kajitani, T. Mori, *Applied Physics Letters* **2012**, 101, 152101.
- [61] T. Mori, *Magnetic and Thermoelectric Properties of Boron-Rich Solids*, Springer, Dordrecht, **2010**, pp. 63.
- [62] F. Stober, Dissertation, *Synthese, Charakterisierung und Untersuchung thermoelektrischer Eigenschaften ausgewählter Metallboride*, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [63] M. Takeda, T. Fukuda, F. Domingo, T. Miura, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, 471.
- [64] T. Mori, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 176, IOP Publishing, **2009**, p. 012036.
- [65] T. Mori, *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, 275, 70.
- [66] H. Werheit, K. de Groot, *physica status solidi (b)* **1980**, 97, 229.
- [67] C. Wood, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 140, AIP, **1986**, pp. 206.
- [68] C. Wood, *Reports on Progress in Physics* **1988**, 51, 459.
- [69] H. Werheit, *2006 25th International Conference on Thermoelectrics*, **2006**, pp. 159.
- [70] M. Bouchacourt, F. Thevenot, *Journal of Materials Science* **1985**, 20, 1237.

-
- [71] H. Werheit, *Materials Science and Engineering: B* **1995**, 29, 228.
- [72] T. Mori, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 093703.
- [73] T. Mori, T. Nishimura, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2908.
- [74] M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, N. Ueda, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2823.
- [75] M. Gürsoy, M. Takeda, B. Albert, *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 221, 191.
- [76] M. Gürsoy, Dissertation, *Synthese, Charakterisierung und thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Metallboride, Borcarbide und Carbaboride*, Technische Universität Darmstadt, **2015**.
- [77] T. Breant, Pensec, D., Bauer, J., Debuigne, J., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris* **1978**, 287, 261.
- [78] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 3971.
- [79] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallographica Section B* **1980**, 36, 1540.
- [80] B. Albert, K. Schmitt, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 6159.
- [81] K. Hofmann, B. Albert, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 896.
- [82] J. Akimitsu, K. Takenawa, K. Suzuki, H. Harima, Y. Kuramoto, *Science* **2001**, 293, 1125.
- [83] T. Mori, S. Otani, *Journal of the Physical Society of Japan* **2002**, 71, 1789.
- [84] G. Grechnev, A. Baranovskiy, A. Logosha, N. Y. Shitsevalova, I. Svechkarev, O. Eriksson, *Physica Status Solidi B* **2006**, 3, 229.
- [85] C.-M. Fang, J. Bauer, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, 2465.
- [86] D. Widmer, Dissertation, *Hochdruck- und Hochtemperatur-Reaktionen von Boridcarbiden und Boridnitriden*, ETH Zurich, **2007**.
- [87] W. Michael, W. Daniel, von R. Fabian, K. Frank, M. Christian, N. Reinhard, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 1447.
- [88] L. Pauling, S. Weinbaum, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1934**, 87, 181.
- [89] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63.
- [90] W. Mickelson, J. Cumings, W. Q. Han, A. Zettl, *Physical Review B* **2002**, 65, 052505.
- [91] M. Wörle, R. Nesper, *Journal of Alloys and Compounds* **1994**, 216, 75.
- [92] M. Wörle, Dissertation, *Boride, Boridcarbide und B/C/N-Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle*, ETH Zürich, **1995**.
- [93] W. Michael, F. Urs, W. Daniel, K. Frank, N. Reinhard, E. Jürgen, S. Roland, U. Peter, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, 636, 2543.
- [94] D.-B. Kang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2010**, 31, 2565.
- [95] N. I. Medvedeva, Y. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Doklady Physical Chemistry* **2002**, 383, 75.
- [96] E. Spanò, M. Bernasconi, E. Kopnin, *Physical Review B* **2005**, 72, 014530.
- [97] S. Lebègue, B. Arnaud, M. Alouani, *Computational Materials Science* **2006**, 37, 220.
- [98] T. Mori, E. Takayama-Muromachi, *Current Applied Physics* **2004**, 4, 276.
- [99] P. Singh, K. Singh, M. Kaur, H. Kaur, B. Singh, G. Kaur, M. Kaur, M. Kumar, K. Kaur, R. Bala, A. Kumar, *Superlattices and Microstructures* **2017**, 103, 1.
- [100] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13, 3450.
- [101] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2150.
- [102] L. Y. Markovskii, N. V. Vekshina, G. F. Pron, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1965**, 245.
- [103] J.-F. Halet, *persönliches Gespräch*, **2018**.
- [104] W. L. Bragg, *Nature* **1920**, 105, 646.

-
- [105] J. Bauer, *Journal of the Less Common Metals* **1982**, 87, 45.
- [106] G. Will, K. H. Kossobutzki, *Journal of the Less Common Metals* **1976**, 47, 43.
- [107] M. Wörle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. Von Schnering, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1995**, 621, 1153.
- [108] V. Babizhetskyy, J. Bauer, R. Gautier, K. Hiebl, A. Simon, J.-F. Halet, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 53 (Ed.: J. C. G. P. V. K. Bunzli), Elsevier B.V., **2018**, pp. 145.
- [109] X. Rocquefelte, S. E. Boulfelfel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 7542.
- [110] J. Bauer, H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1971**, 102, 1129.
- [111] Y. Shi, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 148, 250.
- [112] G. S. Smith, Q. Johnson, P. C. Nordine, *Acta Crystallographica* **1965**, 19, 668.
- [113] Y. Shi, L. Bourgeois, A. Leithe-Jasper, Y. Bando, T. Tanaka, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 298, 99.
- [114] Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando, T. Tanaka, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 148, 442.
- [115] Y. B. Kuzma, *Soviet physics, crystallography* **1970**, 15, 312.
- [116] S. Lassoued, R. Gautier, A. Boutarfaia, J.-F. Halet, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 987.
- [117] S. Lassoued, B. Boucher, A. Boutarfaia, R. Gautier, J.-F. Halet, *Zeitschrift für Naturforschung B*, Vol. 71, **2016**, p. 593.
- [118] C. D. Haas, A. Fischer, C. Hauf, C. Wieser, A. P. Schmidt, G. Eickerling, E.-W. Scheidt, J. G. Schiffmann, O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, L. van Wüllen, W. Scherer, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 2360.
- [119] S. Lassoued, R. Gautier, J.-F. Halet, *Boron Rich Solids* **2011**, 95.
- [120] T. Mori, Y. Shi, T. Tanaka, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, 340, 83.
- [121] O. B. J. Bauer, *Acta Crystallographica Section B* **1982**, 36, 1540.
- [122] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *Journal of the Less Common Metals* **1990**, 158, 239.
- [123] P. Peshev, J. Etourneau, R. Naslain, *Materials Research Bulletin* **1970**, 5, 319.
- [124] N. N. S. Zhuravlev, A.A., *Kristallografiya* **1958**, 3, 83.
- [125] D. A. Keszler, H. Sun, *Acta Crystallographica Section C* **1988**, 44, 1505.
- [126] G. Levchenko, A. Lyashchenko, V. Baumer, A. Evdokimova, V. Filippov, Y. Paderno, N. Shitsevalova, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2949.
- [127] J. K. Burdett, E. Canadell, G. J. Miller, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 6561.
- [128] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani, *Physical Review B* **2001**, 63, 045115.
- [129] G. E. Grechnev, A. V. Fedorchenko, A. V. Logosha, A. S. Panfilov, I. V. Svechkarev, V. B. Filippov, A. B. Lyashchenko, A. V. Evdokimova, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 481, 75.
- [130] A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, K. Ramesh Babu, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, V. B. Filipov, G. Levchenko, A. Lyaschenko, *Acta Materialia* **2011**, 59, 4886.
- [131] S. M. Sichkar, V. N. Antonov, *Low Temperature Physics* **2013**, 39, 595.
- [132] X. Xu, K. Fu, M. Yu, Z. Lu, X. Zhang, G. Liu, C. Tang, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 607, 198.
- [133] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, *Solid State Communications* **2009**, 149, 1843.
- [134] R. S. Igor, L. I. Alexander, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 415218.
- [135] S. N. Dub, S. M. Sichkar, V. A. Belous, G. N. Tolmacheva, P. I. Loboda, Y. I. Bogomol, G. P. Kysla, *Journal of Superhard Materials* **2017**, 39, 308.

-
- [136] S. I. Mikhaleenko, L. V. Zavaliy, Y. B. Kuz'ma, L. I. Boiko, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **1991**, 30, 681.
- [137] B. Callmer, *Journal of Solid State Chemistry* **1978**, 23, 391.
- [138] T. Tanaka, S. Okada, V. N. Gurin, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 267, 211.
- [139] A. S. Pediaditakis, Dissertation, *Synthese, Struktur-und Eigenschaftsuntersuchungen borreicher Boride des Magnesiums, Scandiums, Yttriums und der Lanthanoide*, Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, **2009**.
- [140] F. Bertaut, P. Blum, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1949**, 229.
- [141] M. Przybylska, A. H. Reddoch, G. J. Ritter, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 407.
- [142] V. I. Matkovich, J. Economy, R. F. Giese, Jnr, R. Barrett, *Acta Crystallographica* **1965**, 19, 1056.
- [143] Y. Paderno, N. Shitsevalova, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 219, 119.
- [144] Y. Liang, Y. Zhang, H. Jiang, L. Wu, W. Zhang, K. Heckenberger, K. Hofmann, A. Reitz, F. C. Stober, B. Albert, *Chemistry of Materials* **2019**, 31, 1075.
- [145] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, J. P. Maita, *Science* **1968**, 159, 530.
- [146] K. Hamada, M. Wakata, N. Sugii, K. Matsuura, K. Kubo, H. Yamauchi, *Physical Review B* **1993**, 48, 6892.
- [147] M. Kobayashi, I. Higashi, H. Matsuda, K. Kimura, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 221, 120.
- [148] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 2900.
- [149] N. Vojteer, J. Stauffer, H. Hillebrecht, K. Hofmann, M. Panda, B. Albert, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, 635, 653.
- [150] S. Andersson, T. Lundström, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 2, 603.
- [151] B. Callmer, T. Lundström, *Journal of Solid State Chemistry* **1976**, 17, 165.
- [152] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. Garbaskas, J. S. Kasper, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, 76, 64.
- [153] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1, 268.
- [154] B. Callmer, *Acta Crystallographica Section B* **1977**, 33, 1951.
- [155] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbaskas, J. S. Kasper, *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, 76, 52.
- [156] M. Kayhan, Dissertation, *Transition Metal Borides: Synthesis, Characterization and Superconducting Properties*, Technische Universität, **2013**.
- [157] H. Yadegari, Q. Sun, X. Sun, *Advanced Materials* **2016**, 28, 7065.
- [158] M. Á. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J. L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, T. Rojo, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1700463.
- [159] P. Hagenmuller, R. Naslain, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **1963**, 257, 1294.
- [160] B. Albert, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 1117.
- [161] A. B., H. K., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1999**, 625, 709.
- [162] R. Naslain, J. S. Kasper, *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1, 150.
- [163] B. Albert, K. Hofmann, C. Fild, H. Eckert, M. Schleifer, R. Gruehn, *Chemistry – A European Journal* **2000**, 6, 2531.
- [164] B. Albert, K. Schmitt, *Chemical Communications* **1998**, 2373.
- [165] H. Morito, J. Anzai, T. Kimura, H. Yamane, *Solid State Sciences* **2015**, 47, 39.
- [166] M. Haruhiko, K. Takuma, Y. Hisanori, *Journal of the American Ceramic Society* **2016**, 99, 2422.

[167] *Programm GSAS*, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, **2009**.

Andreas Reitz
Drosselweg 15
64367 Mühlthal

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den

.....

Andreas Reitz

Andreas Reitz
Drosselweg 15
64367 Mühlthal

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den

.....

Andreas Reitz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Andreas Reitz
Anschrift:	Drosselweg 15 64367 Mühlthal
Geburtsdatum:	04.06.1990
Geburtsort:	Erbach
Email:	andreasreitz@gmx.net

Schul- und akademische Ausbildung:

11.2015 – 07.2019	Promotion, Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
10.2013 – 10.2015	Master-Studium Chemie Technische Universität Darmstadt
10.2010 – 10.2013	Bachelor-Studium Chemie Technische Universität Darmstadt
08.2006 – 06.2009	Abitur, Gymnasium Michelstadt

Tätigkeiten:

seit 01.2019	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
11.2015 – 12.2018	Stipendiat der Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt

Darmstadt, den.....

.....

Andreas Reitz